THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

Danielle DECKER - FREYSS

Première thèse :

Préparation et étude morphologique en solution de Polystyrènes à structure en peigne

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1968 devant la commission d'examen

MM. H. BENOIT Président
J.-P. SCHWING Examinateur
P. REMPP »
P. SIGWALT Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552704_0019

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

Danielle DECKER - FREYSS

Première thèse :

Préparation et étude morphologique en solution de Polystyrènes à structure en peigne

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1968 devant la commission d'examen

MM. H. BENOIT Président
J.-P. SCHWING Examinateur
P. REMPP »
P. SIGWALT Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, H..GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch.SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul diff. et intégr. et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryol. exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. Gén. et Phys. nucl.
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique gén. et phys. corp.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochim. des Hts. Polym. industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique math.
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences associés

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mon mari

A mes parents

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg. Que Monsieur le Professeur Ch. SADRON et Monsieur le Professeur H. BENOIT, directeurs successifs de ce laboratoire, qui m'y ont accueillie, soient assurés de ma respectueuse gratitude.

Ma reconnaissance envers Monsieur le Professeur H. BENOIT est très vive; au cours de nombreuses discussions, il m'a fait bénéficier de son expérience et ses suggestions m'ont permis de mener à bien la partie physique de cette étude.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. PARROD pour sa bienveillance et l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Monsieur P. REMPP, directeur de recherches, a dirigé cette étude avec un soin constant. Je suis heureuse de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur P. SIGWALT, mon parrain au CNRS, et Monsieur le Professeur J.P. SCHWING ont bien voulu accepter d'examiner ma Thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

J'ai la joie de remercier tous ceux qui ont apporté leur contribution à ce travail, chacun dans son domaine, et plus spécialement Melle Z. GRUBISIC, M. P. CALME et le personnel du service d'analyses, M. J. GUEGUEN, et Melle S. ROESSER.

Enfin, j'associe dans une même pensée amicale tous mes camarades de l'équipe de recherche sur la polymérisation anionique; parmi eux, je tiens particulièrement à remercier M. E. SCHUSTER dont les qualités et le dévouement m'ont été très précieux.

- - - - - - - - - - - - -

P L A N

Pages

INTRODUCTION 1

PRINCIPES ET METHODES DE LA PREPARATION DE POLYSTYRENES EN PEIGNE

I - Considérations théoriques 4

1) copolymérisations radicalaires 5

2) polymérisations anioniques 8

a) greffage par désactivation carbanionique 10

b) greffage par amorçage 11

II - Partie expérimentale

A - Préparation des copolymères statistiques et étude de leurs polydispersité en composition 13

1) préparation des copolymères styrène-méthacrylate de méthyle et styrène-p-bromostyrène 13

2) étude des fluctuations en composition 13

3) polydispersité en masse moléculaire 19

B - Préparation de polystyrènes "en peigne" par amorçage carbanionique 20

1) mode d'obtention 20

2) discussion des résultats 25

a) fractionnement 26

b) analyse chromatographique (GPC) 28

Pages

C - Préparation de polystyrènes "en peigne" par désactivation carbanionique 31

1) mode d'obtention 31

2) réactions parasites 32

a) formation de PS homopolymère non greffé 32

b) double greffage 33

3) résultats expérimentaux - discussion 34

4) remarque : dégradation de PS en peigne préparés par désactivation carbanionique 37

DIMENSIONS EN SOLUTION DES POLYSTYRENES EN "PEIGNE" 40

I - Rappel théorique 41

1) Etude des configurations en solvant θ 42

a) polymères linéaires 42

b) essai de généralisation aux polymères ramifiés 44

2) Etude en bon solvant 48

a) polymères linéaires 48

b) polymères ramifiés 51

II - Résultats expérimentaux 54

A - Détermination du point θ des polystyrènes en "peigne" 55

B - Dimensions des polymères en "peigne" en bon et mauvais solvant 59

1) équivalents linéaires 59

Pages

2) rayons de giration des polymères en peigne 61

a) comparaison avec l'équivalent linéaire 61

b) comparaison avec le squelette 62

c) comparaison avec les dimensions théoriques en milieu solvant θ 63

3) viscosités intrinsèques des polymères en peigne 64

4) relation entre la viscosité intrinsèque et le rayon de giration (solvant θ) 65

C - Etude du facteur d'expansion des polymères "en peigne" 66

1) relation entre $\alpha_{\eta b}$ et α_b 66

2) étude du facteur d'expansion α au voisinage du point θ 67

3) expansion viscosimétrique 70

D - Etude du volume hydrodynamique des polystyrènes en peigne 71

1) comparaison avec le volume géométrique 71

2) étude chromatographique sur gel réticulé (GPC) 73

III - Dicussion des résultats expérimentaux 75

1) Considérations sur la densité des segments dans les molécules linéaires et ramifiées au point θ 76

2) Conséquences du caractère non gaussien sur la conformation au point θ 77

Pages

a) abaissement de la température θ 77

b) variation de Δθ avec la longueur du greffon 81

c) dimensions géométriques des molécules en peigne 82

3) Conséquences du caractère non gaussien sur les propriétés hydrodynamiques des polystyrènes en peigne 83

a) comparaison du rayon hydrodynamique avec le rayon géométrique en solvant θ 84

b) expansion des dimensions en (bon solvant) 87

c) étude chromatographique sur colonnes de gel réticulé 88

CONCLUSION 90

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les recherches entreprises dans le domaine des polymères ramifiés ont longtemps gardé un caractère très approximatif. Les méthodes d'obtention de polymères à chaîne ramifiée ont elles-mêmes été marquées d'empirisme. Les réactions de transfert qui se produisent au cours de polymérisations amorcées par radicaux, et qui ne sont que difficilement décelables et encore moins contrôlables, sont responsables dans de nombreux cas des ramifications de la chaîne macromoléculaire. De ce fait, on ne peut prévoir de façon précise ni le nombre, ni la disposition des ramifications. Cependant il est qualitativement établi que les polymères ramifiés sont plus solubles que leurs homologues linéaires, que leurs viscosités intrinsèques sont plus faibles et leurs constantes de diffusion plus grandes, enfin qu'à l'état solide ils sont plus cassants et plus durs.

Faute de pouvoir préparer des échantillons ramifiés de structure bien définie et des échantillons strictement linéaires du même polymère, les recherches se sont orientées vers les copolymères greffés dont la préparation est un peu plus aisée puisqu'elle fait appel à des réactions chimiques entre fonctions adéquates. Mais les propriétés de ces produits sont marquées à la fois par le caractère hautement ramifié de leurs molécules et par les interactions entre séquences de nature chimique différente [1]. Mais il est impossible de distinguer l'influence de l'un et de l'autre de ces facteurs sur le comportement des copolymères greffés en solution.

Ce n'est que récemment que plusieurs laboratoires se sont orientés vers la préparation et l'étude de polymères-modèles à chaîne ramifiée, en particulier grâce aux possibilités de synthèse offertes par les méthodes de polymérisations anioniques.

On s'intéresse surtout à deux types de produits :

- les polymères en étoile qui ne comportent qu'un seul point de ramification d'ordre p auquel sont fixées les p branches supposées identiques entre elles.
- les polymères en peigne, objet de ce travail, qui sont constitués d'un squelette linéaire sur lequel sont fixées statistiquement p chaînes latérales. Tous les points de ramification sont ici trifonctionnels. Ce type de polymère ramifié ne diffère des classiques copolymères greffés que par le fait que squelette et greffons sont de même nature chimique; on s'efforce de doter les greffons de tailles sensiblement identiques.

Divers procédés ont été envisagés pour l'obtention de tels polymères. Certains auteurs ont effectué la polymérisation radicalaire d'un monomère en présence de chaînes courtes constituées du même motif monomère. L'utilisation d'un solvant à constante de transfert élevée (cumène, CCl_4, toluène) permet de réduire la formation parasite de pontages intra- ou intermoléculaires. Ainsi BERRY [2] et WALES [3] ont préparé des polyacétates de vinyle en peigne et des polyméthacrylates de méthyle en peigne, respectivement.

L'application des méthodes de polymérisation anionique [4] à la préparation de polymères en peigne présente de nombreux avantages par rapport à la méthode précédente. L'un d'entre eux est la faible polydispersité des composés macromoléculaires ainsi obtenus. Cette voie a déjà été choisie par ALTARES et coll. [5] : elle consiste à doter une chaîne de PS linéaire de sites réactifs, par chlorométhylation partielle; ces sites peuvent ensuite réagir avec les fonctions organo-métalliques des PS "vivants" destinés à se greffer.

Profitant de l'expérience acquise au laboratoire en matière de synthèse de copolymères greffés par voie anionique, nous avons cherché à adapter ces méthodes à la préparation de polymères à structure en peigne. Nous avons ainsi pu obtenir des produits suffisamment bien définis, après fractionnement, pour être étudiés par les diverses techniques physico-chimiques classiques. Nous avons ainsi pu comparer les caractères morphologiques de ces molécules avec celles d'homologues linéaires, dans les mêmes conditions expérimentales.

Divers travaux théoriques ont été publiés récemment sur les paramètres morphologiques de polymères-modèles à structure en étoile ou en peigne. Bien que certaines des hypothèses utilisées soient sujettes à caution pour les polymères que nous avions préparés, nous avons examiné nos résultats à la lumière de ces théories. L'influence de ramifications dans une chaîne macromoléculaire apparaît considérable : les paramètres structuraux et thermodynamiques relatifs aux produits ramifiés diffèrent très sensiblement de ceux relatifs à des homologues linéaires de même masse. Dans le cas particulier de nos polymères "en peigne" la comparaison entre les paramètres morphologiques du polymère ramifié et ceux relatifs au squelette dépourvu de greffons ne se révèle pas moins intéressante.

Dans le présent mémoire seront donc relatés successivement :

1) la préparation de polymères "en peigne".
   Deux méthodes ont été employées et leurs avantages et inconvénients respectifs seront discutés.
2) l'étude physico-chimique de ces polymères en solution diluée nous conduira à une discussion approfondie des paramètres morphologiques de ces molécules ramifiées, par rapport à ceux de leurs homologues à chaîne linéaire.

- - - - - - - - - - - - -

PRINCIPES ET METHODES DE LA PREPARATION DE POLYSTYRENES EN PEIGNE

I - CONSIDERATIONS THEORIQUES

Pour doter une chaîne macromoléculaire de greffons, on peut procéder de deux manières :

- ou bien on dote une chaîne - destinée à servir de squelette - de sites réactifs répartis au hasard, et on utilise ceux-ci pour l'amorçage de la polymérisation d'un monomère adéquat.
- ou bien on fait réagir les extrémités actives de chaînes macromoléculaires sur des fonctions appropriées, disposées préalablement le long d'une chaîne macromoléculaire préparée séparément et destinée à servir de squelette.

Pour ces réactions, nous avons fait appel à la technique de la polymérisation par voie anionique en phase homogène [4], c'est-à-dire que les sites actifs sont des liaisons carbone-métal alcalin.

Squelette et greffons doivent ici être de nature chimique identique (polystyrène "PS"). Un copolymère statistique contenant une faible proportion de comonomère sera utilisable comme squelette.

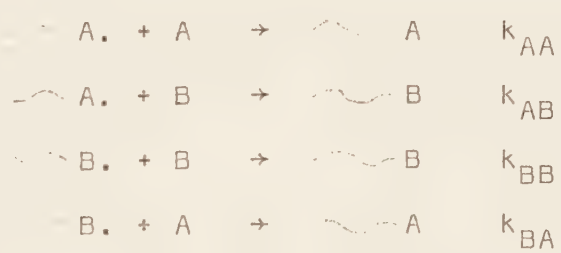
- Dans le premier cas, le comonomère sera le p-bromostyrène qui peut aisément donner naissance à des motifs p-lithiostyrène.
- Dans le deuxième cas, le comonomère sera le méthacrylate de méthyle car le caractère électronégatif de la fonction ester le rend apte à réagir avec les sites organo-métalliques portés par les chaînes de polystyrène vivant.

Avant de décrire les méthodes que nous avons mises au point pour la préparation de polystyrènes à structure en peigne, il importe de rappeler brièvement les principes généraux des polymérisations anioniques sur lesquelles sont fondées les méthodes utilisées.

Comme d'autre part les chaînes servant de squelette sont elles-mêmes préparées par voie radicalaire, nous donnerons également quelques indications sur les copolymérisations amorcées par des promoteurs radicalaires, en mettant l'accent sur le problème de l'homogénéité en composition des échantillons obtenus.

1) Copolymérisations radicalaires

Lorsqu'on soumet un mélange de deux monomères à l'action d'un promoteur radicalaire, la phase de propagation offre 4 possibilités :



Ce sont les concentrations respectives en monomères A et B, et les constantes de vitesse des 4 réactions ci-dessus, qui déterminant à elles seules la composition instantanée du copolymère formé [6]. La condition d'état stationnaire, qui pour une homopolymérisation stipule que le nombre de centres actifs demeure constant, s'écrit dans le cas d'une copolymérisation (relation de BODENSTEIN) :

$$k_{AB} \left[A. \right] \left[B \right] = k_{BA} \left[B. \right] \left[A \right]$$

Si on définit les rapports de réactivité radicalaire par les relations :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \qquad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

la fraction molaire F_A de constituant A dans le copolymère formé s'exprime en fonction de la fraction molaire f_A de constituant A dans le mélange de monomères dont il est issu par la relation [7] :

$$F_A = \frac{r_A f^2_A + f_A f_B}{r_A f^2_A + r_B f^2_B + 2 f_A f_B} \qquad \text{avec } f_B = 1 - f_A$$

Si on excepte le cas trivial où $r_A = r_B = 1$, la composition du copolymère formé n'est identique à celle du mélange dont il est issu que pour la composition azéotrope définie par l'expression :

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{f_A}{f_B} = \frac{r_B - 1}{r_A - 1}$$

Encore faut-il, pour qu'il y ait une composition azéotrope que r_A et r_B soient tous deux inférieurs (ou supérieurs) à l'unité.

- Fluctuations en composition :

La composition du mélange de monomères évolue au fur et à mesure que progresse la copolymérisation, ce qui entraîne une variation corrélative de la composition du copolymère formé en fonction du taux de conversion. Les fluctuations en composition sont d'autant plus importantes que le taux de conversion atteint est plus élevé.

Cette variation est exprimée sous une forme différentielle par l'équation de SKEIST [8] :

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{d f_A}{F_A - d f_A}$$

$[M]$ représente la concentration totale en monomères, $d[M]$ correspond à la formation d'une quantité élémentaire de copolymère de composition F_A, et $d f_A$ à la variation élémentaire de la composition du mélange de monomères.

En remplaçant F_A par son expression en fonction de f_A on obtient la relation :

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{(r_A + r_B - 2) f_A^2 + (2 - 2 r_B) f_A + r_B}{(2 - r_A - r_B) f_A^3 + (r_A + 2 r_B - 3) f_A^2 + (1 - r_B) f_A} d f_A$$

Une solution analytique de l'équation de SKEIST a été obtenue par MEYER et LOWRY [9], mais elle est d'une utilisation peu pratique. Aussi avons-nous préféré effectuer l'intégration par ordinateur pour les systèmes de monomères étudiés.

Nous avons eu recours au Service de Calcul de la Faculté des Sciences pour effectuer cette intégration. Nous tenons à remercier ici M. Stroesser et ses collègues pour l'aide qu'ils ont bien voulu nous apporter.

On obtient donc ainsi la courbe de variation de la composition instantanée du copolymère en fonction du rendement global ρ de la copolymérisation. Mais la seule donnée accessible à l'expérience est la composition moyenne de l'échantillon :

$$\langle F_A \rangle = \int_{\rho=0}^{\rho} F_A \, d\rho$$

que nous avons déterminée par intégration graphique de la courbe F_A (ρ).

Ce calcul nous a permis de déterminer pour chaque composition de copolymère choisie, les taux de conversion à ne pas dépasser pour que les fluctuations en composition demeurent dans des limites raisonnables. Nous avons cherché à ce que la composition de toutes les molécules de l'échantillon soit comprise dans un intervalle de 4 % autour de la composition moyenne.

Rappelons d'autre part que les échantillons de polymères préparés par voie radicalaire présentent des fluctuations importantes en masse moléculaire; ceci se traduit par un indice de polydispersité $\frac{M_w}{M_n}$ (rapport de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre) pouvant aller jusqu'à 2 (distribution la plus probable de FLORY [10]) suivant la nature des réactions de terminaison qui interviennent : dismutation ou recombinaison.

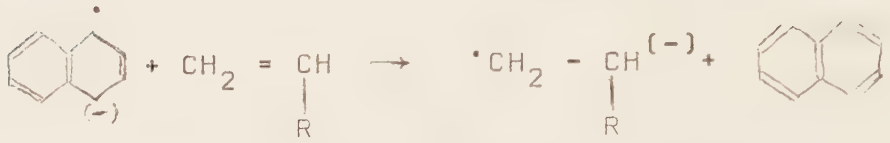
2) Polymérisations anioniques

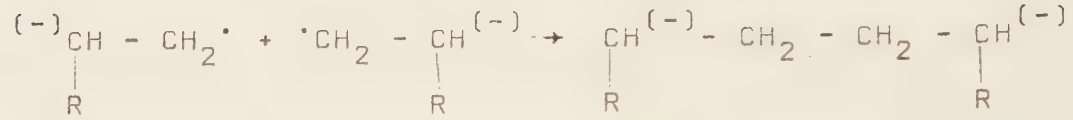
Ce qui distingue de façon fondamentale les polymérisations anioniques des polymérisations radicalaires, c'est l'absence de réactions de terminaison et de transfert spon-

S C H E M A R E A C T I O N N E L

1) Amorçage de la polymérisation

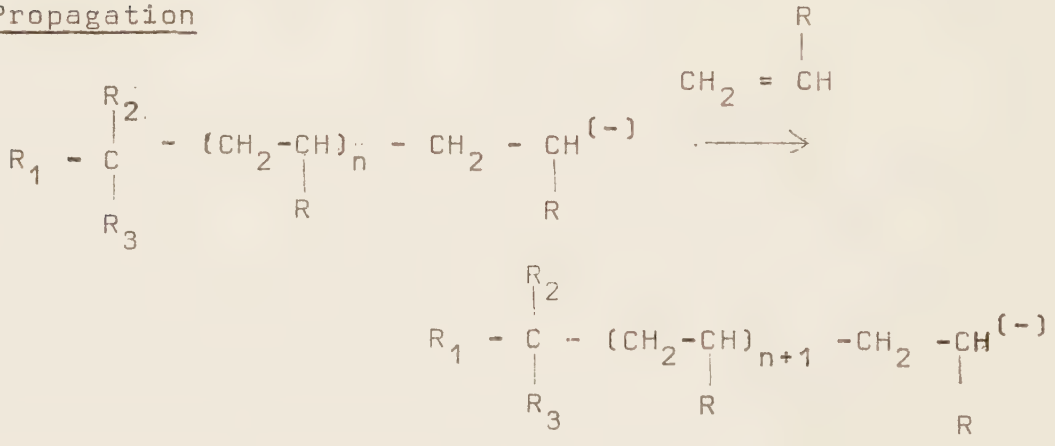
- par transfert électronique



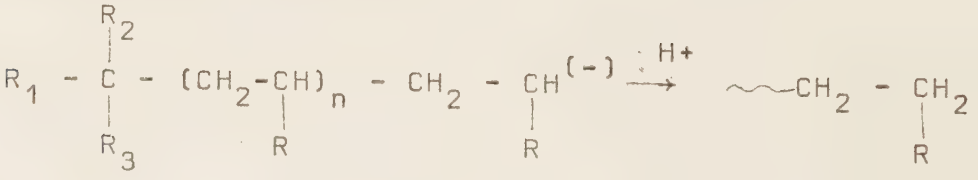


- par addition d'un promoteur organo-métallique

2) Propagation



3) Désactivation protonique



tanées[4]. Alors qu'un site radicalaire ne demeure stable que durant un court instant et disparaît ensuite, un site organo-métallique demeure identique à lui-même s'il est placé dans un milieu aprotique adéquat, et en atmosphère inerte.

Les promoteurs de polymérisation peuvent être soit des complexes radical-anioniques du type naphtalène-sodium, soit des composés organo-métalliques comme le butyl-lithium ou le cumyl-potassium. L'action sur le monomère, dans le premier cas, se fait par transfert électronique, l'amorceur se comportant alors comme un promoteur bifonctionnel. Dans le deuxième cas, qui seul nous intéresse ici, l'attaque de la double liaison vinylique par son côté le plus électropositif entraîne la formation d'une liaison covalente entre le radical du composé organo-métallique et le monomère. La propagation, assurée par la fixation successive des molécules du monomère jusqu'à épuisement complet de celui-ci, conduit à la formation de "polymères vivants" caractérisés par la présence d'une liaison carbone-métal terminale. Pour détruire cette liaison carbone-métal on peut avoir recours soit à une désactivation protonique (alcool, eau), soit à l'action de réactifs électrophiles (esters, chlorures d'acides)[11]. Le schéma ci-contre illustre les différentes étapes du mécanisme de polymérisation.

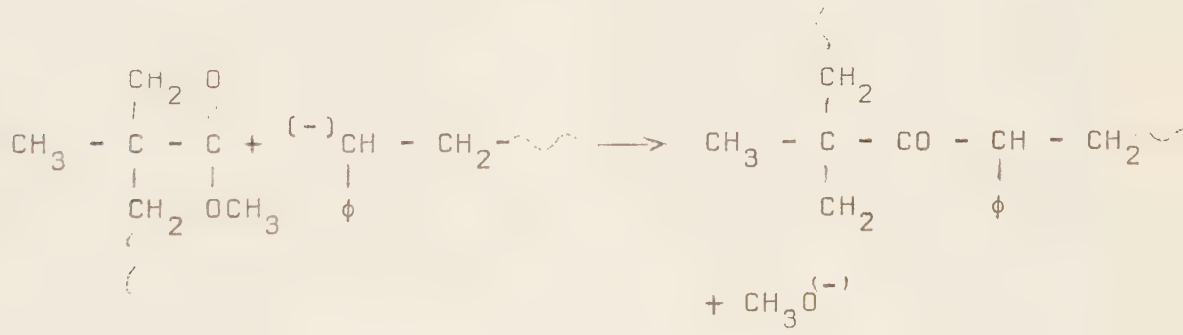
Un des avantages de cette méthode de polymérisation réside dans la faible polydispersité des produits obtenus. Si l'on observe certaines règles expérimentales (vitesse d'amorçage au moins égale à la vitesse de la réaction de propagation, milieu réactionnel homogène et exempt de toute trace d'impuretés), les rapports de polydispersité $\frac{M_w}{M_n}$ sont le plus souvent inférieurs à 1,2[12].

- Méthodes de greffage par voie anionique

Deux procédés peuvent être envisagés pour la préparation des copolymères greffés.

a) greffage par désactivation carbanionique [13]

La méthode consiste à préparer des chaînes polymériques ω-carbanioniques monofonctionnelles et à faire réagir leurs extrémités organo-métalliques avec des fonctions électrophiles portées par une chaîne polymérique préparée indépendamment. Ainsi la désactivation des chaînes de PS "vivant" par réaction avec les fonctions ester d'une chaîne de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) permet-elle d'obtenir des copolymères greffés PS sur PMMA, de masse moléculaire élevée [13].



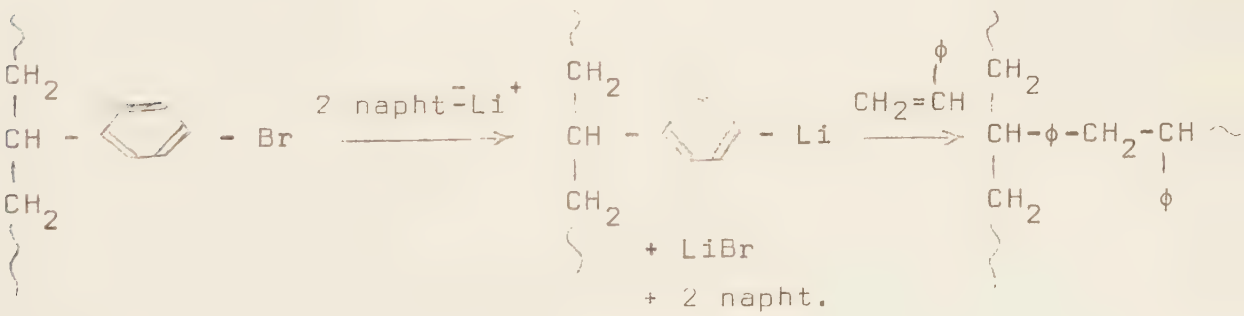
Toutefois il convient de noter que la proportion des fonctions ester ayant réagi avec une fonction organo-métallique (taux de greffage) demeure faible ($\leq$ 10 %). Cela est dû, en partie au moins, à l'encombrement créé au voisinage de la chaîne par les nombreux greffons. Il a été montré que le processus de greffage a un caractère statistique [14], ce qui implique que les greffons sont distribués au hasard le long de la chaîne.

La présence de polystyrène non greffé a été décelée dans tous les produits bruts, mais il n'a pas été établi s'il s'agit de désactivations protoniques accidentelles ou d'une réaction parasite. L'élimination de ce PS non greffé est facile.

Le greffage de PS sur un squelette de PMMA ne constitue pas le seul exemple de greffage par désactivation carbanionique: on a également pu greffer du PS sur des xylanes [15] (après méthylation totale), sur du polychlorure de vinyle [16], sur du PS p-chlorométhylé [5].

b) greffage par amorçage carbanionique [17]

Des sites organo-métalliques dont on a au préalable doté une chaîne macromoléculaire sont utilisés comme promoteurs pour la polymérisation d'un monomère adéquat. On peut préparer des copolymères PS sur poly-p-bromostyrène (PpBrS) en amorçant la polymérisation du styrène par les sites organo-métalliques portés par une chaîne de PpBrS partiellement métallée, par le naphtalène-lithium [18] :



Mais là encore, la réaction n'est pas totale : les motifs métallés du PpBrS ne participent pas tous à la réaction de greffage. Cela peut être dû soit à une accessibilité difficile de certains d'entre eux, soit à des raisons purement cinétiques: si l'amorçage est lent, la réaction de polymérisation peut fort bien s'achever faute de monomère avant que tous les sites promoteurs n'aient été consommés.

Pour la même raison, les greffons ainsi formés peuvent être de tailles différentes, de sorte que la structure du copolymère greffé est loin d'être déterminée avec précision.

Cette méthode a cependant été appliquée à plusieurs systèmes avec succès. Du polystyrène, du PMMA, de la polyvinyl-pyridine et du polyoxyéthylène ont pu être greffés sur des squelettes de polydiphényl-propène [17] et de poly-p-bromosty-rène [18] préalablement métallés.

- - - - - - - - -

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A - Préparation des copolymères statistiques et étude de leur polydispersité en composition

1) préparation des copolymères styrène-méthacrylate de méthyle et styrène-p-bromostyrène

Les expériences ont été réalisées en solution benzénique, ou en absence de solvant, soit en tube scellé sous vide, soit dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif d'agitation efficace, sous atmosphère d'argon sec. Le promoteur utilisé était l'azobisisobutyronitrile: monomères et solvant ont été purifiés au préalable. La température de polymérisation était de 60° C. Les taux de conversion ont été poussés à des valeurs comprises entre 10 et 60 %.

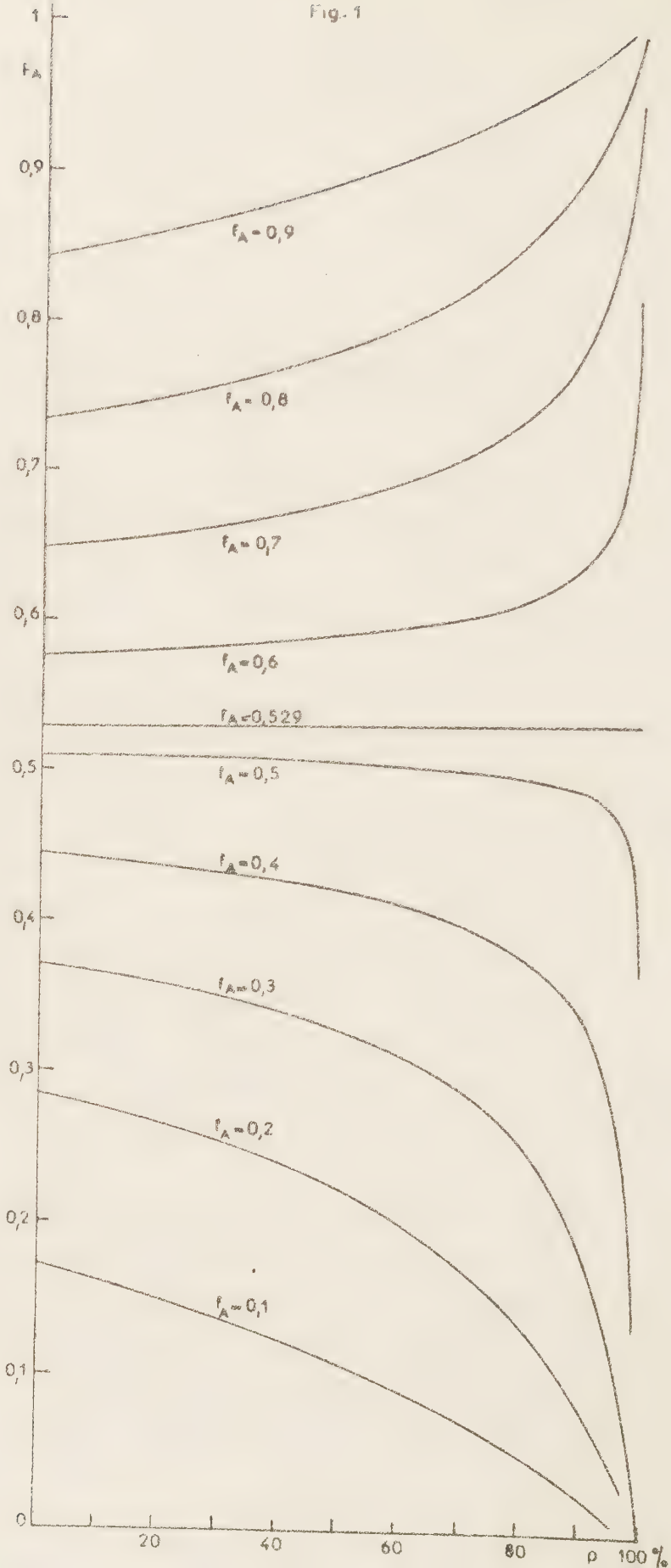
La composition des échantillons obtenus, après précipitation par le méthanol et séchage, a été déterminée soit à l'aide des résultats de l'analyse élémentaire, soit par une mesure de l'incrément d'indice $\frac{dn}{dc}$. Toutefois cette méthode n'est pas utilisable pour le système styrène-p-bromostyrène, les deux constituants ayant le même $\frac{dn}{dc}$.

2) étude des fluctuations en composition

Il est important - nous l'avons déjà indiqué - que toutes les molécules d'un copolymère donné aient sensiblement la même composition, ceci afin que l'espacement moyen des greffons ultérieurement fixés demeure constant pour un échantillon donné de polystyrène en peigne. L'étude théorique et expérimen-

- Variation de la composition instantanée F_A du copolymère avec le rendement pour différentes compositions molaires initiales $(f_A)_o$ du mélange de monomères, système styrène-méthacrylate de méthyle

Fig. 1



tale de la polydispersité en composition de nos échantillons se révèle donc indispensable.

a) résultats théoriques [19]

L'intégration par ordinateur de l'équation de SKEIST a été effectuée pour les deux systèmes de monomères considérés :

- styrène (A) - méthacrylate de méthyle (B), caractérisé par les rapports de réactivités $r_A = 0,52$ $r_B = 0,46$
- styrène (A) - p-bromostyrène (B) : $r_A = 0,695$ $r_B = 0,99$

(Un troisième système a été étudié par HERZ : styrène-vinyl-naphtalène).

Connaissant la composition initiale du mélange de monomères $(f_A)_o$ on peut calculer la composition f_A de celui-ci en fonction du taux de conversion , d'où F_A; la composition instantanée F_A du copolymère formé est représentée en fonction du taux de conversion sur les Figures 1 et 2, pour diverses compositions initiales du mélange de monomères. Pour calculer la composition moyenne $\langle F_A \rangle$ d'un copolymère donné, connaissant le taux de conversion atteint et la composition initiale du mélange de monomères, il suffit de construire la courbe $F_A(\rho)$ correspondante, et d'intégrer graphiquement : $\langle F_A \rangle$ est l'aire comprise entre la courbe $F_A(\rho)$ et l'axe des abscisses, de l'origine à l'abscisse correspondant au rendement de la réaction.

- Le système styrène-méthacrylate de méthyle (Figure 1) comporte une composition azéotrope : $f_A = F_A = 0,53$. On constate que si la composition initiale du mélange de monomères est voisine

Fig. 2 - Système styrène-p-bromostyrène

de la composition azéotrope, les fluctuations en composition demeurent extrêmement faibles au sein du copolymère, même pour des taux de conversion élevés. Plus on s'éloigne de la composition azéotrope, plus la variation de la composition du copolymère en fonction du rendement devient importante. Si l'on désire, par exemple, que l'amplitude des fluctuations en composition demeure inférieure à 3 %, on est conduit à limiter le taux de conversion à des valeurs d'autant plus faibles que l'on s'éloigne plus de la composition azéotrope (voir Tableau 1).

- Pour le système styrène-p-bromostyrène (Figure 2) la teneur en styrène de la composition azéotrope est très faible (f_A = 0,032). Comme dans le cas précédent, les fluctuations en composition augmentent, pour un taux de conversion déterminé, au fur et à mesure que la composition initiale s'éloigne de la composition azoétrope; mais l'amplitude de ces fluctuations est ici nettement moins importante. Les valeurs du taux de conversion limite pour lequel les fluctuations en composition demeurent inférieures à 3 % sont indiquées dans le Tableau 1 pour différentes compositions initiales $(f_A)_0$ du mélange de monomères.

Tableau 1

$(f_A)_0$	0,03	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,53	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
système 1 (*)		27	30	41	58	93	100 *	77	50	37	34	49
système 2 (**)	100 *	99	96	86	66	56		48	44	43	55	

(*) : système styrène-MMA : ρ_{limite} %
(**) : système styrène-pBrS: ρ_{limite} %
* : azéotrope

Cette étude théorique de la distribution des compositions au sein des copolymères PS-PMMA et PS-PpBrS préparés par voie radicalaire nous a permis de déterminer les proportions relatives des monomères à utiliser et le rendement à ne pas dépasser pour que le copolymère ait une composition donnée et que les fluctuations en composition demeurent dans des limites établies à l'avance. Toutefois une assez grande précision sur les valeurs des rapports de réactivité est requise.

b) résultats expérimentaux - confrontation avec les données théoriques

Les principaux résultats expérimentaux figurent aux Tableaux 2 et 3.

Nous y avons porté :

- la composition initiale du mélange de monomères, caractérisée par la fraction molaire du constituant A (styrène) $(f_A)_o$,
- le taux de conversion ρ
- la composition globale de l'échantillon de copolymère obtenu $\langle F_A \rangle_{exp.}$
- la valeur théorique correspondante $\langle F_A \rangle_{th.}$ obtenue par intégration graphique de la courbe F_A (ρ).
- l'amplitude des fluctuations en composition de l'échantillon telles qu'elles ressortent de la même courbe théorique.

On constate que les valeurs expérimentales et théoriques concernant la composition des copolymères sont en accord très satisfaisant. La différence observée (qui n'excède pas 1 % d'erreur) peut s'expliquer par une précision insuffisante sur

Figure 3 - Variation de la composition du copolymère en fonction du taux de conversion ρ .

Expérience S_{17} (système styrène-p-bromostyrène); $(f_A)_o$ = 0,85

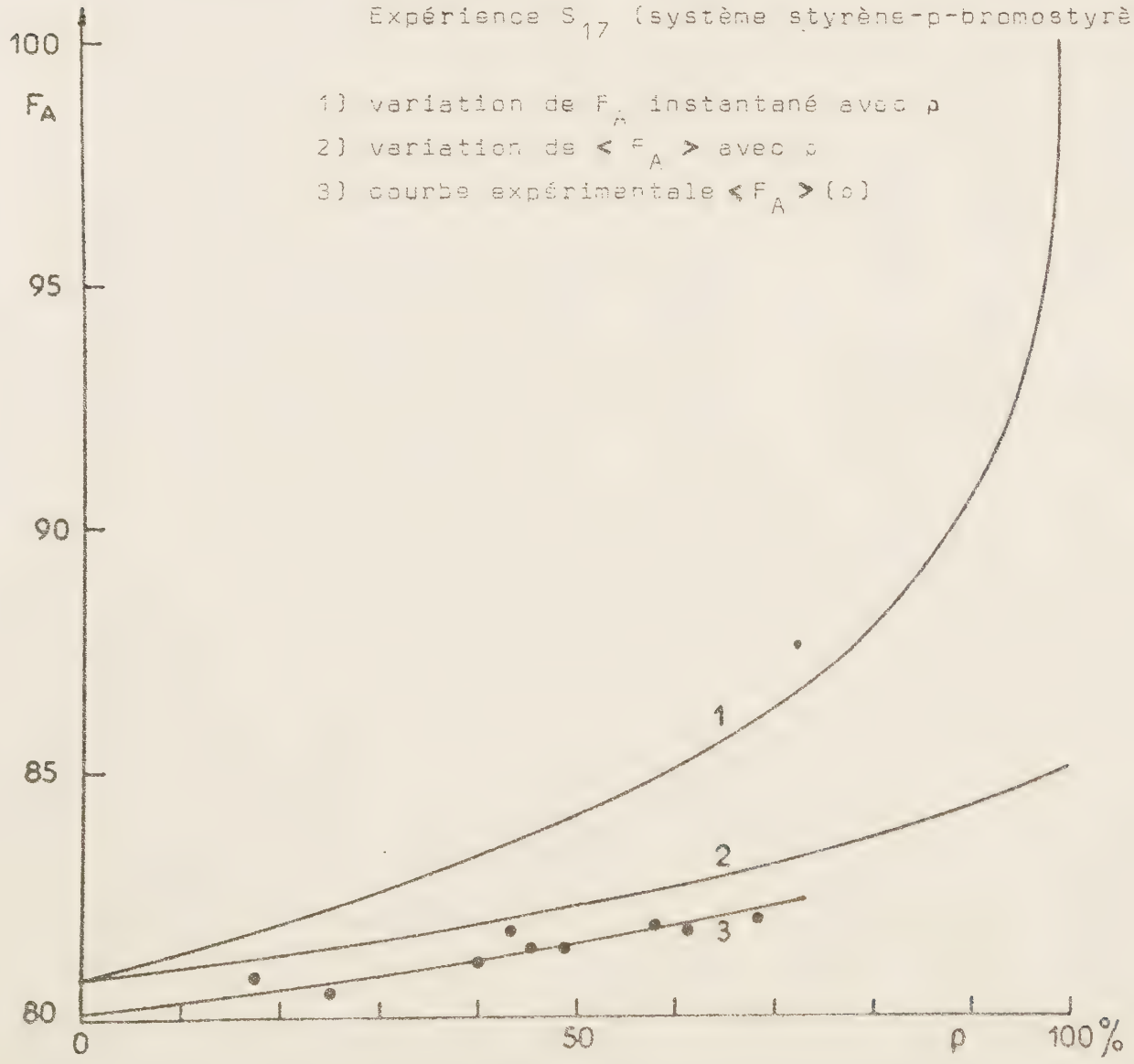


Tableau 2 - Copolymères statistiques styrène-méthacrylate de méthyle

Echantil.	$(f_A)_o$ % (molaire)	taux de conversion %	Composition globale du cop.		Fluctuations en composition (théor.) %
			$\langle F_A \rangle$ exp.%	$\langle F_A \rangle$ th.%	
S_4	89,6	30	85,5	85	$84 < F_A < 86,4$
S_8	85,5	48	82,4	80,8	$79 < F_A < 83,8$
S_{14}	78,7	46,2	73,2	73,7	$72,2 < F_A < 76$
S_{15}	82,25	37	75,9	77	$75,7 < F_A < 78,5$

Tableau 3 - Copolymères statistiques styrène-p-bromostyrène

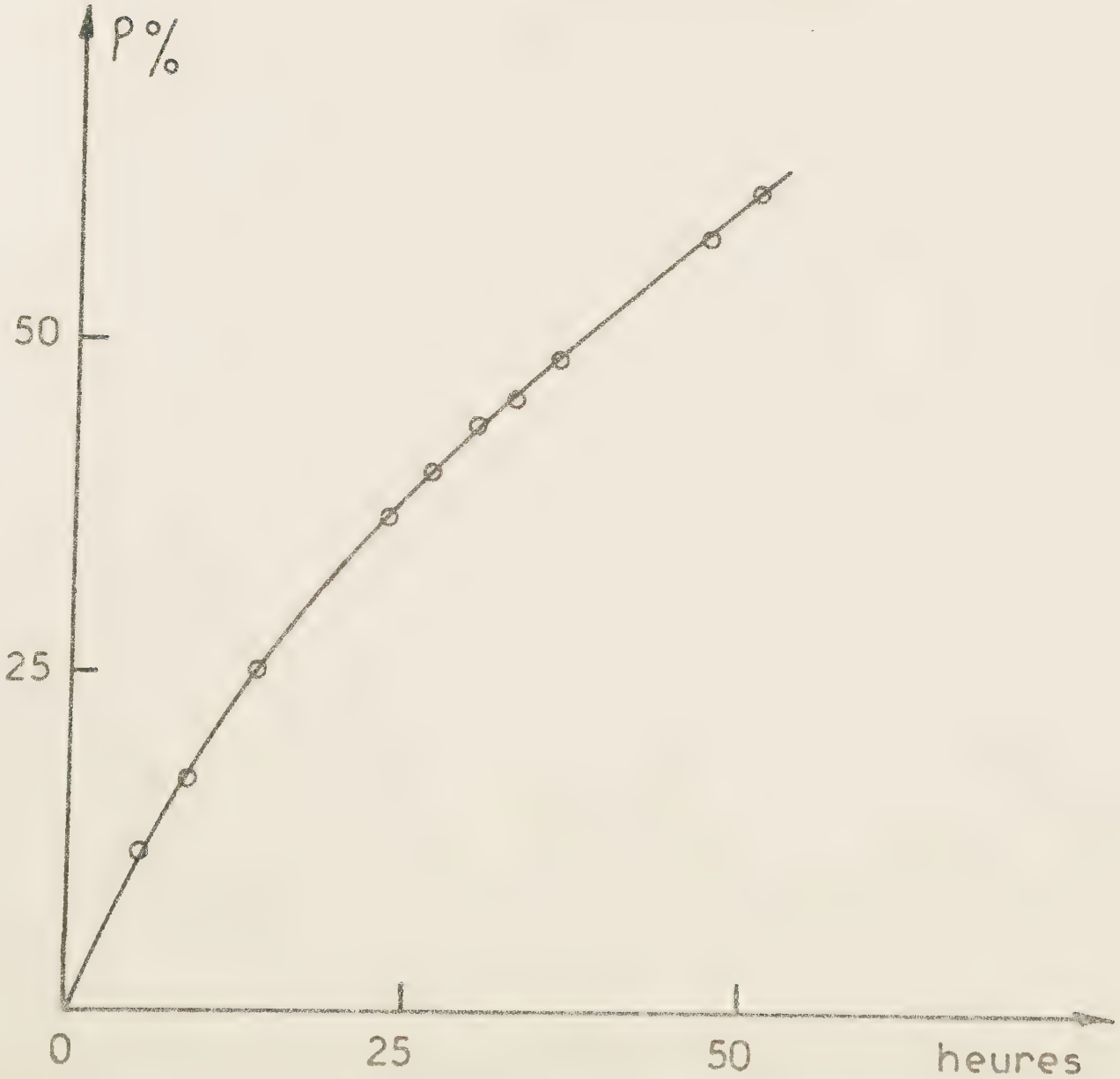
S_6	94	30	92	92,3	$91,8 < F_A < 92,6$
S_{10}	74,5	65	69,5	70,8	$69 < F_A < 73$
S_{12}	93,15	59,5	90,7	91,9	$90,6 < F_A < 93,2$
S_{13}	82	59,8	77,9	79	$77,4 < F_A < 81,7$
S_{16}	83,65	40,8	79,4	80,2	$79,2 < F_A < 81,7$
S_{17}	85	11,6	79,6	voir Figure 3	
		17,05	80,8		
		25,2	81,4		
		36,6	80		
		40	81,1		
		43,3	81,7		
		45,6	81,4		
		48,7	81,4		
		58	81,8		
		61,5	81,7		

la composition initiale $(f_A)_o$ du mélange de monomères, et sur les valeurs des rapports de réactivité surtout dans le cas du système styrène-pBrS.

Pour ce dernier système et pour une composition initiale donnée du mélange des monomères styrène-p-bromostyrène (85 % molaire de styrène), nous avons établi la variation de la composition globale $\langle F_A \rangle_{exp.}$ du copolymère en fonction du rendement, en effectuant une série de prélèvements au cours de la réaction pour des taux de conversion compris entre 10 % et 65 % (expérience S_{17}). La Figure 3 montre que la courbe théorique correspondante $F_A(\rho)$ quoique légèrement décalée (la marge d'erreur est de l'ordre de 0,5 %), est bien parallèle à la courbe expérimentale. Les fluctuations en composition au sein du copolymère sont donc conformes aux prévisions théoriques, l'équation de SKEIST demeure valable dans un large domaine de conversions. Cela indique que l'augmentation de la viscosité du milieu au fur et à mesure que progresse la réaction de copolymérisation n'influe pas sur la composition du copolymère formé; toutefois les conditions expérimentales et les taux de conversion atteints étaient tels que la cinétique de la réaction n'était pas affectée par l'effet TROMMSDORFF (Figure 4).

L'amplitude des fluctuations en composition au sein des copolymères que nous avons préparés ne dépasse pas 2 ou 3 % en général, nos échantillons peuvent donc être considérés comme homogènes. Le fractionnement s'est révélé impuissant à mettre en évidence des fluctuations aussi faibles, du fait qu'à ces dernières se superpose une polydispersité en masse assez importante (Tableau 4). La méthode d'analyse de la polydispersité en composition par étude de la diffusion de la lumière dans des solvants d'indices différents - méthode qui

Fig. 4 - Variation du taux de conversion en fonction du temps pour le système styrène-p-bromostyrène (expérience S_{17})



a été mise au point par BENOIT, BUSHUK et LENG [20] - est également impuissante à déceler des fluctuations d'aussi faible amplitude. Il paraît donc inutile , dans les cas étudiés, de limiter le taux de conversion à des valeurs faibles (<10 %), en particulier lorsque le système de monomères envisagé comporte un azéotrope, et de façon plus générale lorsque la composition initiale $(F_A)_o$ du copolymère n'est pas trop éloignée de la composition initiale $(f_A)_o$ du mélange de monomères.

Tableau 4 - Fractionnement du copolymère statistique PS-PMMA S_{19}

N° fract.	%	M_w (C_6H_6)	Composition % de PMMA (analyse élément.)
f_1	18	510 000	14
f_2	13,5	320 000	12,2
f_3	21,8	230 000 *	13
f_4	18,9	205 000	13,5
f_5	14	101 000	13
f_6	13,8	65 000	12,5

* : (MEK : 240 000)
(THF : 234 000)

En conclusion, nos résultats expérimentaux vérifient la théorie de la copolymérisation radicalaire telle qu'elle a été établie par les travaux d'ALFREY et PRICE [21], de SKEIST [8] et de HAMM [22] avec une approximation satisfaisante : la composition instantanée d'un copolymère est fonction des rapports de réactivité et de la composition du mélange de monomères. Le recours à un effet de la pénultième unité monomère de la

chaîne, qui a été envisagé récemment [23], paraît donc inutile pour les systèmes que nous avons étudiés (PS-PMMA, PS-PpBrS).

L'intégration de l'équation de SKEIST présente un intérêt évident pour ce travail : les fluctuations en composition dans les échantillons de copolymère peuvent être évaluées avec une précision acceptable, lorsqu'on connaît les rapports de réactivité, la composition du mélange initial et le taux de conversion. Inversement, si l'amplitude maximum des fluctuations en composition est fixée à l'avance, le taux de conversion à ne pas dépasser peut être calculé en conséquence.

3) polydispersité en masse moléculaire

Pour remédier à la polydispersité en masse moléculaire qui est importante dans le cas des polymères préparés par voie radicalaire, les échantillons préparés ont été soumis à un fractionnement au point de trouble à l'aide des couples solvant/précipitant : benzène/méthanol ou benzène-chlorobenzène/éther de pétrole. A partir des résultats du fractionnement et en supposant chaque fraction homogène en masse (ce qui n'est pas le cas), on trouve un rapport de polydispersité M_w/M_n compris entre 1,3 et 1,6. Il s'agit toutefois d'une valeur par défaut, la précipitation étant une technique "optimiste" par nature.

Les copolymères statistiques que nous avons préparés devaient servir de squelette pour les polymères "en peigne" . Il était donc important de pouvoir les caractériser de façon satisfaisante: nous nous sommes servis de fractions dont la masse moyenne et la composition ont été déterminées expérimentalement (diffusion de la lumière, analyse élémentaire.

Tous les copolymères que nous avons préparés n'auraient pu servir de squelette à des polymères en peigne. Nous avons choisi à cette fin ceux d'entre eux dont la teneur en comonomère était suffisamment faible pour que l'on puisse espérer que les fonctions appropriées participent efficacement au greffage.

B - Préparation de polystyrènes "en peigne" par amorçage carbanionique

1) Mode d'obtention

Le principe de la méthode a été décrit dans la première partie.

La préparation de molécules de PS à structure en peigne se déroule en trois étapes : la métallation d'une fraction de copolymère statistique PS -PpBrS; le greffage, par amorçage de la polymérisation du styrène par les sites métallés; enfin la débromuration totale du produit obtenu.

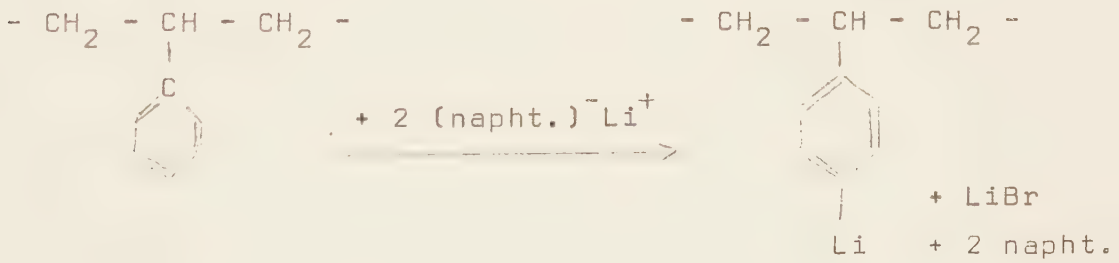
a) réaction de métallation

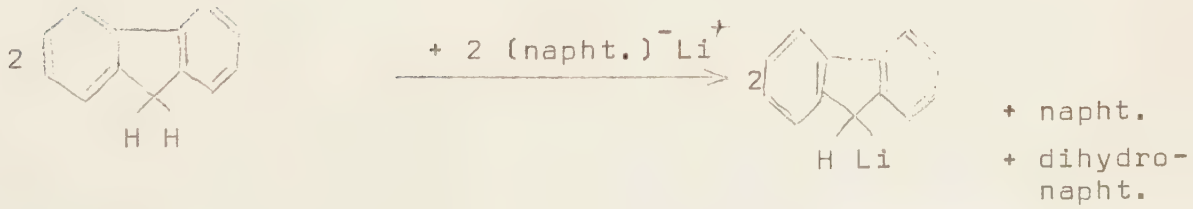
L'agent de métallation utilisé est le naphtalène-lithium. Il est préparé par action du naphtalène sur du lithium en proportions stoechiométriques, sous atmosphère d'argon et en solution dans le tétrahydrofuranne (THF). Sa coloration verte est caractéristique.

La réaction de métallation est effectuée à basse température (mélange réfrigérant de carboglace et d'alcool isopropylique), en milieu THF et sous atmosphère d'argon. Les copolymères statistiques PS-PpBrS soumis à cette réaction

possèdent une teneur en motifs pBrS de l'ordre de 20 à 30 %. L'addition de naphtalène-lithium à la solution de copolymère, en quantité suffisante pour métaller 15 à 50 % des motifs pBrS de la chaîne, est accompagnée d'un changement de coloration (du vert au rouge). La couleur rouge des solutions de polymères dotés de sites phényl-lithium peut surprendre, car les solutions éthérées du phényl-lithium sont incolores. Toutefois lorsque le phényl-lithium est préparé en solution dans le THF, le milieu réactionnel prend la même teinte rouge que l'on observe au cours de la métallation de motifs p-bromostyrène par le naphtalène-lithium.

Il convient de signaler ici, d'autre part, que lorsque le naphtalène-lithium est utilisé pour la métallation de composés hydrogenés [24], comme le fluorène, il joue le rôle d'un oxydant. Il n'en est rien dans le cas présent, et les 2 réactions de métallation ont des stoechiométries différentes :





Le nombre de sites métallés est aisément calculable : il suffit d'effectuer un prélèvement sur le polymère métallé et d'en déterminer la teneur résiduelle en brome par analyse élémentaire, après désactivation des sites lithiés par le méthanol.

La métallation peut être accompagnée de réactions parasites de WÜRTZ-FITTIG qui conduisent à des pontages intra- ou intermoléculaires.

L'existence de couplages intermoléculaires peut être décelée en comparant les masses moléculaires moyennes en poids avant et après la métallation : aucune variation de masse n'a été observée. Les conditions expérimentales utilisées ainsi que l'espacement des motifs pBrS dans la chaîne polymérique permettent donc d'éliminer toute réaction de pontage intermoléculaire. Les mêmes constatations ont déjà été faites par A. DONDOS [18]. Mais lorsque l'agent de métallation utilisé est le naphtalène-sodium, dans des conditions expérimentales identiques, ces réactions de pontage sont au contraire importantes.

Les réactions de pontage intramoléculaire doivent également être négligeables, étant donné l'accord généralement satisfaisant entre le nombre de sites métallés déterminé par la méthode indiquée ci-dessus et celui prévu en tenant compte de la quantité et de la concentration de naphtalène-lithium utilisé pour la métallation (cf. Remarque).

Le Tableau ci-après où nous avons porté quelques résultats illustre les remarques précédentes. Le taux de métallation est défini par le rapport du nombre de sites métallés au nombre initial de motifs pBrS de la chaîne.

Tableau 5

M_w copolymère		Taux de métallation	
avant métallation	après métallation	prévu	déterminé
300 000	300 000	22 %	25 %
85 000	85 000	28 %	18 %
57 000	57 000	32 %	33,5 %
57 000	59 000	45 %	50,2 %

Remarque : En fait, le nombre de sites métallés est toujours plus petit que celui qu'on calcule à partir des résultats de l'analyse élémentaire. En effet, une petite partie d'entre eux peut s'être désactivée sous l'action des impuretés protoniques présentes dans la solution de copolymère, avant que celles-ci ne soient neutralisées par le naphtalène-lithium.

b) greffage

L'addition de styrène (distillé 2 fois sur fil de sodium) à la solution de copolymère métallé entraîne une augmentation de la viscosité du milieu : la polymérisation de ce monomère est amorcée par les sites p-lithio-styrène du copolymère PS-PpBrS. La réaction peut être conduite à température ordinaire ou à basse température : il semble que ce facteur n'ait pas une influence importante. A la fin de la polymérisation les extrémités carbanioniques des greffons sont

désactivées par du méthanol. Une petite quantité de polymère prélevé est précipitée dans le méthanol puis séchée; sa masse moléculaire moyenne en poids est caractérisée par diffusion de la lumière dans le benzène.

Le taux d'utilisation des sites métallés pour l'amorçage de la polymérisation du styrène est cependant largement inférieur à 100 %. Le phényl-lithium, promoteur dont la réactivité est comparable à celle des sites p-lithio-styrène, n'agit que lentement sur les monomères de faible électroaffinité, et n'est, en conséquence, utilisé qu'en partie. Nous avons montré, en effet, que la masse moléculaire des polymères obtenus à l'aide de ce promoteur est bien plus élevée que la valeur attendue, eu égard aux quantités de monomère et de promoteur mises en jeu. Bien que la réactivité des sites p-lithio-styrène soit probablement plus élevée, en raison de l'effet donneur de la chaîne, l'amorçage de la polymérisation du styrène est ici également loin d'être quantitatif. Les greffons formés sont très longs, et polydispersés en masse moléculaire. De plus le caractère statistique du greffage est douteux, le nombre total des greffons devant être finalement peu élevé .

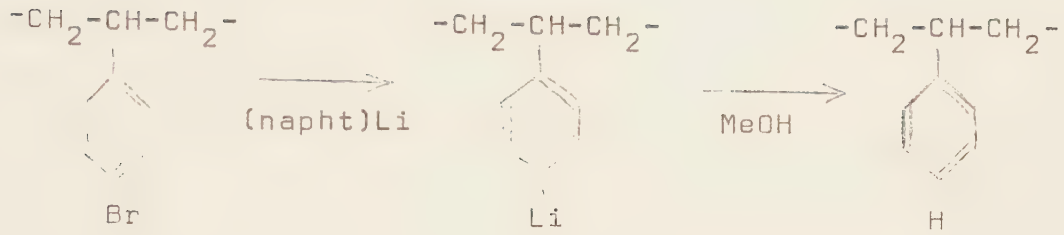
c) débromuration

La réduction des motifs pBrS restants est effectuée à basse température par addition de naphtalène-lithium à la solution de polymère greffé dans le THF. Les sites métallés sont désactivés par quelques gouttes de méthanol. La persistance de la coloration verte lors d'une addition supplémentaire de naphtalène-lithium met en évidence l'élimination de tout le brome initialement présent sur le squelette.

Tableau 6 - Polystyrènes "greffés" préparés par amorçage carbanionique

N°	Squelette M_w	Squelette p-BrS %	Taux de métallation prévu	M_w produits ramifiés	M_w exp. / M_w théor.
1251	50 000	43,6	18	280 000	1,56
1295	57 000	33,3	16	355 000	1,52
1296	"	"	32	193 000	0,48
1297	"	"	49	130 000	0,22
1341	"	"	24	* 65 000	0,44
				176 000	0,52
				417 000	0,78
				730 000	0,97
1342	85 000	31,3	14	128 000	0,49
1343	"	"	28	138 000	0,28
1344	"	"	42	106 000	0,17
1407	88 000	18	30	140 000	0,24
1399	147 000	17	35	364 000	0,34
1413	300 000	18,3	20	290 000	0,19
1412	"	"	33	175 000	0,145

* : additions successives de styrène



Les résultats de l'analyse élémentaire conduite sur des échantillons débromurés confirment l'absence totale du brome dans la molécule de PS greffé. La masse moléculaire est identique à celle qui a été déterminée avant débromuration.

2) Discussion des résultats

Si on suppose que les fonctions de distribution des masses moléculaires du squelette et du polymère ramifié sont homothétiques, la masse moléculaire moyenne en poids théorique peut être calculée à partir de celle du squelette et des proportions relatives de styrène et de squelette dans le produit obtenu en fin d'expérience.

Or, les résultats portés sur le Tableau 6, mettent en évidence des différences importantes entre cette masse moléculaire "théorique" et la valeur mesurée par diffusion de la lumière ; celle-ci est trop élevée ou trop faible suivant les cas. L'écart observé est trop important pour être imputé aux erreurs de mesure ou à une différence quelconque de polydispersité : il faut donc supposer l'existence d'une réaction parasite qui se produit lors de l'addition du styrène à la solution de copolymère statistique PS-PpBrS partiellement métallé.

Tableau 7 - Fractionnement de "PS ramifiés" préparés par amorçage carbanionique

a) produits exempts de brome

1295

N° fract.	%	M_w (C_6H_6)	$R_{gir.}$	$R_{équiv.\ lin.}$	$[\eta]_{toluène}$	$[\eta]_{lin.}$
f_1	26,4	655 000	440	430	151,5	149,5
f_2	33	530 000	400	380	137	130
f_3	15	300 000			92	88
f_4	9,7	125 000			47,7	47,7
f_5	5,4	60 000			30,7	28,6
f_6	10,5	36 000			19,7	20,1

1297

N° fract.	%	M_w (C_6H_6)	$[\eta]_{toluène}$	$[\eta]_{lin.}$
f_1	19,7	240 000	64,8	74,8
f_2	14,8	183 000	56,4	62
f_3	20	125 000	53,5	47,7
f_4	30,7	107 000	44,5	42,8
f_5	10,2	103 000	43,6	41,9
f_6	4,6	65 000		

Tableau 7 (suite)

b) produits soumis au fractionnement avant élimination totale du brome

1343

N° fract.	%	M_w (C_6H_6)	p-bromostyrène %
f_1	13,95	239 000	5,7
f_2	21,9	182 000	4,7
f_3	25,8	128 000	3,5
f_4	21	83 000	0
f_5	13,4	79 000	0
f_6	3,95	52 000	0

1413

N° fract.	%	M_w (C_6H_6)	p-bromo-styrène %	PS non greffé déter-miné par GPC %
f_1	18,6	760 000	5	32
f_2	19	405 000	3,8	42
f_3	36,3	136 000	1	100
f_4	16,15	92 000	0	100
f_5	6,12			100
f_6	3,83			

Trois types de réactions peuvent être mis en cause :

1) des réactions de pontage entre deux chaînes pourraient se produire au cours de la polymérisation du styrène amorcée par les sites p-lithio-styrène. Cela expliquerait un accroissement anormal de la masse moléculaire du produit.

2) des ruptures de chaîne conduiraient à une diminution de la masse.

3) la formation de PS linéaire par exemple, sous l'action de naphtalène-lithium n'ayant pas réagi, peut infléchir la valeur de M dans un sens ou dans l'autre, selon la masse de ce polymère.

Il importe avant tout de caractériser de façon détaillée les produits formés au cours du processus de métallation et de greffage, afin de voir s'il est possible d'en tirer argument pour préciser le mécanisme du greffage. La précipitation fractionnée dans un mélange solvant/précipitant, suivie de la caractérisation des fractions, et la chromatographie en phase liquide sur colonnes de gel réticulé (GPC) sont les techniques que nous avons utilisées.

a) fractionnement

Les résultats relatifs au fractionnement de trois échantillons (1297, 1343 et 1413), caractérisés par une masse moléculaire inférieure à celle qui était attendue, sont portés sur le Tableau 7. Les valeurs obtenues de la masse moléculaire nous conduisent à affirmer que seules les premières fractions de ces produits contiennent le polystyrène ramifié en "peigne" attendu.

En effet, l'existence de ramifications dans une molécule de polymère a pour conséquence une diminution de ses dimensions en solution. Or, pour les premières fractions, la viscosité intrinsèque (ou le rayon de giration lorsqu'il est mesurable) est effectivement inférieure au paramètre correspondant d'un PS linéaire de même masse moléculaire. Mais on constate qu'il n'en est pas de même pour les fractions de masses moléculaires plus faibles. D'autre part deux de ces fractionnements ont été effectués sur des échantillons non débromurés, ceci afin de pouvoir contrôler la teneur en Br (c'est-à-dire en squelette) des différentes fractions. L'analyse élémentaire montre que la teneur en pBrS au sein des fractions décroît avec leur masse moléculaire; en particulier les dernières fractions sont exemptes de brome. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse d'une dégradation des chaînes polymériques au cours du greffage; si tel était le cas, la composition d'une fraction ne devrait pas varier avec la masse moléculaire. L'hypothèse d'un "décrochage" de greffons ne peut être envisagée, étant donné notamment la masse trop élevée des fractions exemptes de brome.

Les résultats du fractionnement relatif à un produit (1295) dont la masse moléculaire mesurée est supérieure à la valeur calculée, montrent que le PS linéaire doit être cette fois prépondérant dans la quasi totalité des fractions. Le rapport de la viscosité intrinsèque du polymère"ramifié" à celle de l'équivalent linéaire de même masse moléculaire ($[\eta]$ déterminées dans le toluène) diminue lorsque la masse moléculaire des fractions diminue, mais reste toujours voisin de l'unité.

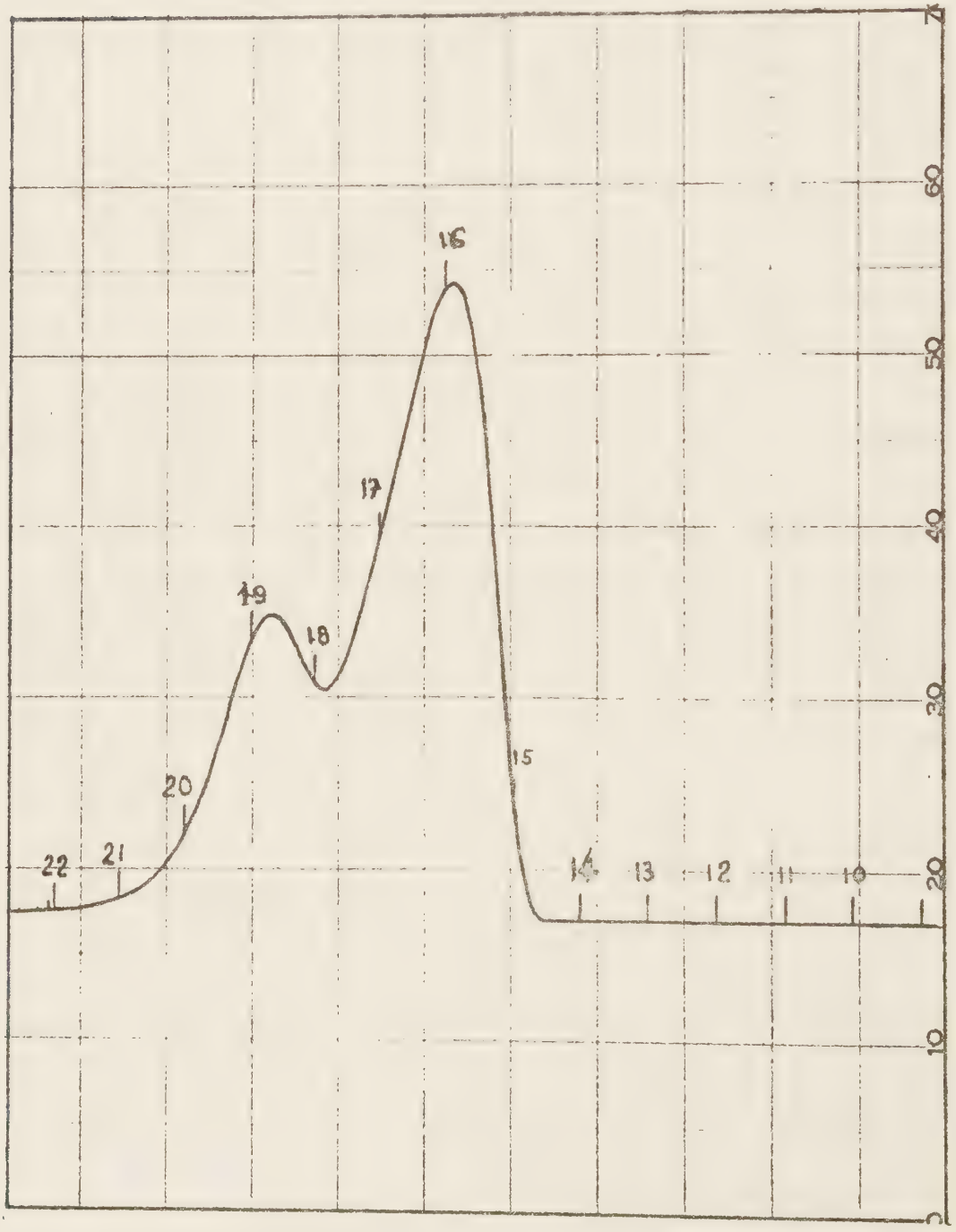
Notons que la polydispersité en masse des échantillons paraît relativement faible, ainsi que l'indique le calcul de l'indice de polydispersité M_w/M_n à partir des résultats du fractionnement. Mais il faut se rappeler que ce calcul suppose implicitement que les fractions sont monodispersées alors qu'elles ne le sont pas.

b) analyse chromatographique (GPC)

La méthode de chromatographie par imprégnation sur colonnes de gel réticulé [25] permet d'évaluer rapidement - après étalonnage - la masse moléculaire d'un polymère, ainsi que l'ampleur des fluctuations en masse. L'appareil commercialisé par WATERS ASSOCIATES est équipé de quatre colonnes remplies d'un gel réticulé de PS-divinylbenzène, de porosités différentes, placées en série. Un injecteur permet d'y introduire 2 ml d'une solution à étudier, le solvant d'élution étant le THF. Une pompe à piston propulse le solvant à vitesse constante dans les colonnes et un réfractomètre différentiel, placé à l'issue des colonnes, assure la détection du soluté dans le solvant élué.

La courbe d'étalonnage reliant, pour le PS, masse moléculaire et volume d'élution, a été déterminée par Melle GRUBISIC [26] à l'aide d'échantillons de PS linéaires préparés anioniquement, ou bien fractionnés de façon à pouvoir être assimilés à des substances monodisperses. A partir de la représentation semi-logarithmique des résultats obtenus, il est facile de déterminer la masse moléculaire de n'importe quel échantillon de PS linéaire ainsi que son indice de polydispersité M_w/M_n. La valeur de ce rapport déterminé par GPC, est en général plus élevée que celle qui est obtenue à partir

Fig. 5 - Courbe d'élution bimodale d'une fraction de PS ramifié souillée de PS non greffé (f_1 1413)



des mesures de pression osmotique (M_n) et de la diffusion de la lumière (M_w) : en effet la réponse de la GPC lors du passage d'un produit monodispersé n'est pas une fonction δ, mais une courbe de Gauss dont la largeur est une fonction de la masse.

La masse moléculaire d'un PS ramifié ne peut pas être déterminée à partir de cette courbe d'étalonnage : à masse égale, les temps de rétention des produits ramifiés sont plus longs que ceux de leurs homologues linéaires [26]. Par contre, la GPC permet de détecter facilement l'existence d'homologue linéaire non greffé dans un PS en peigne : la distribution bimodale qui en résulte permet de déterminer les proportions de l'un et de l'autre constituant.

La masse moléculaire du constituant linéaire peut être obtenue à partir de la courbe d'étalonnage, et l'on peut donc ainsi corriger les valeurs de M_w déterminées sur les produits bruts pour tenir compte du polymère linéaire présent.

Quelques produits ont donc été soumis à l'analyse par GPC : il apparaît généralement deux pics sur les chromatogrammes (Figure 5), l'un correspondant à du PS linéaire et l'autre au produit ramifié attendu. La présence d'un seul pic dans certains cas (produit N° 1296) n'implique pas nécessairement que l'échantillon soit constitué de PS en peigne pur : si la différence entre les volumes hydrodynamiques des deux constituants est insuffisante. (voir page 73) il n'apparaît qu'un seul pic. Il est difficile de préjuger dès l'abord lequel des deux pics correspond au PS linéaire. Cependant, l'analyse élémentaire (présence de brome) permet de déceler la présence de polymère greffé dans une fraction donnée. D'autre part, lorsqu'une fraction est constituée de PS linéaire, sa masse moléculaire, mesurée par diffusion de la lumière, doit être

en bon accord avec la valeur déterminée à partir du volume d'élution de GPC. Certaines fractions peuvent elles-mêmes donner lieu à une courbe d'élution bimodale. C'est la comparaison des volumes d'élution respectifs des deux constituants avec ceux relatifs aux fractions du même échantillon identifiées comme étant linéaires qui seule permet de décider quel est le pic qui correspond au produit en "peigne". Selon les cas, le constituant linéaire est de masse supérieure ou inférieure à celle du produit "en peigne" ce qui n'a pu faire pour l'instant l'objet d'aucune interprétation quantitative. On trouve ainsi que les produits bruts N° 1412 et 1295 contiennent respectivement 77 % et 69 % de PS linéaire.

La différence observée entre la masse moléculaire vraie et celle qui a été calculée à partir des quantités initiales du squelette-promoteur et de styrène doit donc être attribuée à la présence d'une très grande proportion d'homopolymère linéaire. Nous n'avons pas étudié le mécanisme de formation de ce PS linéaire. L'hypothèse d'un amorçage de la polymérisation du styrène par du naphtalène-lithium restant après la métallation semble peu probable vu nos résultats. Une étude spectrographique devrait permettre l'élucidation de ce problème.

Cette méthode de préparation de PS en peigne nécessiterait en elle-même une étude complète. Pour l'étude des caractères morphologiques des PS "en peigne" en solution diluée, qui constitue le but essentiel de ce travail, il importait de disposer d'échantillons sur la structure desquels ne plane aucune ambiguïté. Comme tel n'est pas le cas des échantillons préparés par amorçage carbanionique, nous avons abandonné cette méthode de préparation.

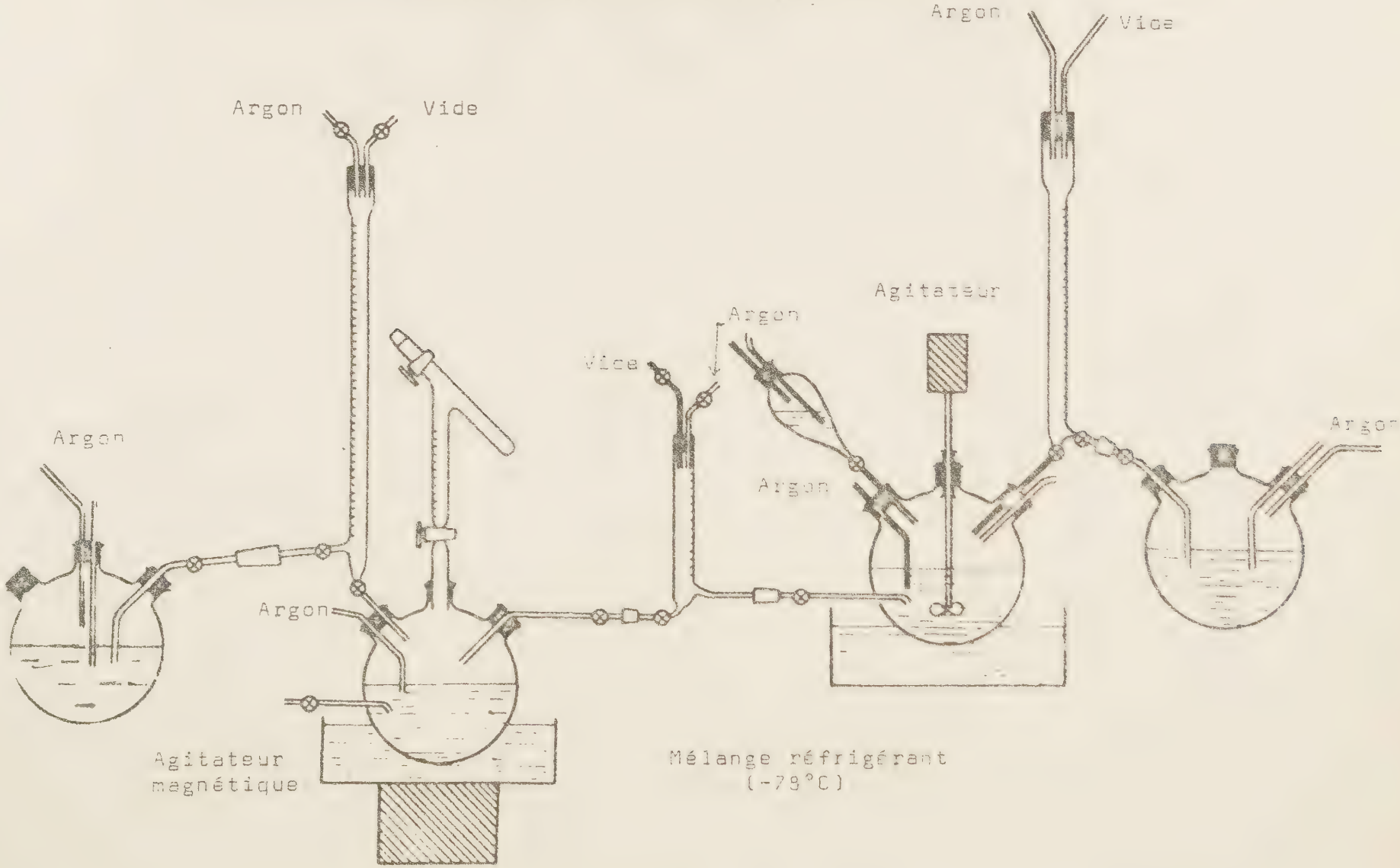
C - Préparation de polystyrènes "en peigne" par désactivation carbanionique

1) mode d'obtention

Le mode d'obtention de PS en forme de peigne par désactivation carbanionique a été décrit dans son principe.

Rappelons que le squelette est constitué d'un copolymère statistique PS-PMMA, préparé dans des conditions telles que les fluctuations en composition soient négligeables, fractionné, et dont la teneur en MMA est inférieure à 20 %. Une quantité déterminée de ce produit, bien séché, est mise en solution dans le THF et refroidie à - 70°C. Les impuretés protoniques sont neutralisées par addition de quelques gouttes de diphényl-méthyl sodium. Parallèlement, un échantillon de PS "vivant" monocarbanionique est obtenu par polymérisation du styrène sous l'action de cumyl-potassium en milieu THF. Les deux solutions sont maintenues à basse température et sous atmosphère d'argon. Puis la solution de PS "vivant" est transférée dans le ballon contenant la solution du copolymère. Un léger excès de PS vivant est prévu afin que le taux de greffage soit aussi élevé que possible. Le PS non transféré est désactivé, puis précipité dans le méthanol et séché. Sa masse moléculaire moyenne en poids est déterminée par diffusion de la lumière dans le benzène. La réaction des chaînes monocarbanioniques de PS avec les fonctions ester du MMA est favorisée par un retour à la température ordinaire, mais des réactions parasites entraînant la formation de PS linéaire non greffé sont alors susceptibles de se produire plus aisément. La décoloration du mélange indique la fin de la réaction de greffage.

Figure 6 - Schéma de l'appareillage servant à la préparation de PS en peigne par désactivation carbanionique



Le produit de la réaction est alors précipité dans le méthanol, lavé et séché. Sa masse moléculaire M_w est également mesurée par diffusion de la lumière dans le benzène; la teneur en MMA dans le produit obtenu (de 0,5 à 2 %) n'affecte guère l'incrément d'indice du PS dans le solvant. Le schéma de l'appareillage complet est représenté sur la Figure 6.

2) Réactions parasites

Théoriquement, deux réactions indésirables peuvent avoir lieu au cours de la désactivation des chaînes monocarbanioniques de PS, par les fonctions esters contenues dans le copolymère statistique .

a) formation de PS homopolymère non greffé

Le passage de nos échantillons bruts à travers les colonnes d'un appareil de chromatographie par imprégnation sur colonnes de gel réticulé (GPC) permet de détecter la présence de PS non greffé; le chromatogramme montre deux pics bien distincts, celui qui possède le temps d'élution le plus long correspond au PS non greffé; la masse moléculaire du greffon, mesurée par diffusion de la lumière, et la valeur qui est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de la GPC coïncident de façon satisfaisante. Toutefois, les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons effectué le greffage ne permettent pas de décider si la formation de PS non greffé est dûe à la désactivation des chaînes de PS vivant par des impuretés protoniques ou à d'autres réactions parasites. Parmi celles-ci, nous citerons le "décrochage" des greffons qui est discuté par ailleurs, page 37) et la réaction d'isomérisation [27] du PS "vivant" qui bien que lente à basse température doit être mentionnée ici.

Pour éliminer le PS linéaire non greffé nous avons utilisé une technique de fractionnement "global" : en ajoutant d'emblée à une solution du polymère brut une quantité de précipitant permettant d'atteindre un γ donné (rapport du volume de précipitant au volume total de la solution) qui dépend de la masse moléculaire du greffon, on peut précipiter la totalité du PS en "peigne" de sa solution, la quasi totalité du PS non greffé demeurant en solution. Nous avons utilisé deux couples solvant/précipitant : benzène/méthanol, ou benzène-chlorobenzène (1:1)/éther de pétrole. Le polystyrène en peigne ainsi purifié peut ensuite être soumis à un fractionnement classique du point de trouble.

La pureté des échantillons ramifiés a été contrôlée par GPC dans tous les cas étudiés. D'autre part, on a vérifié que la proportion de PS linéaire, contenue dans un échantillon brut, et déterminée planimétriquement à partir du chromatogramme de celui-ci, coïncide avec la quantité de PS éliminé au cours du fractionnement "global".

b) double_greffage

Une deuxième chaîne de PS "vivant" est susceptible de venir se fixer sur le reste cétonique intermédiaire entre le greffon et le squelette du polymère ramifié selon le schéma :

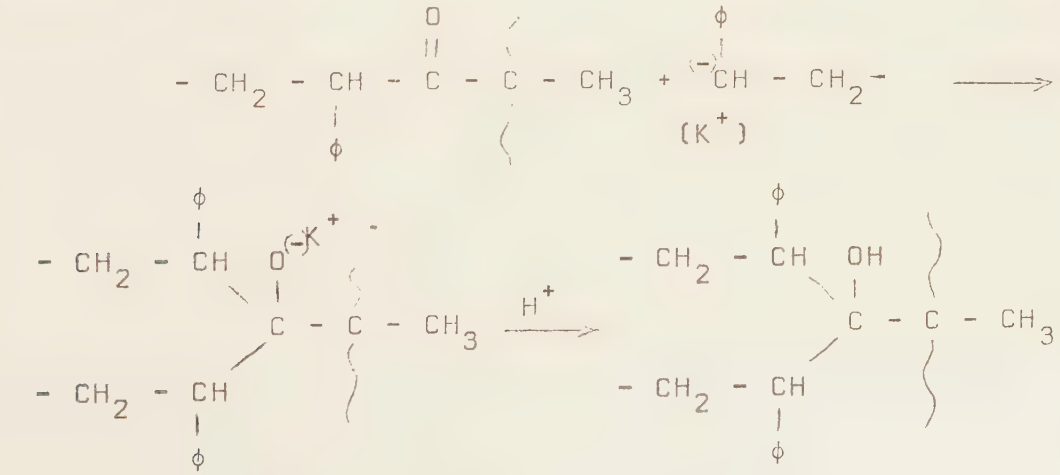


Tableau 8 - Polystyrènes en peigne préparés par désactivation carbanionique

Echant.	Squelette			Greffon	PS en peigne			
N°	M_w	MMA %	Nb de fonct. ester	M_w	M_w	Nb de greffons	Taux de greffage %	Nb de motifs entre 2 greffons
1132	42 500	14,7	61	3 900	130 000	23	38	17
1249	49 500	18,5	91	5 800	300 000	43	47	11
1299	56 000	26	145	4 200	410 000	84	58	6
1389	56 000	26	145	4 500	400 000	74	51	7
1393	56 000	26	145	15 700	1 200 000	73	50	7
1456	225 000	13	292	2 800	560 000	120	41	19
1457	205 000	13,5	275	6 850	1 300 000	165	60	12
1427	230 000	13	299	16 000	2 800 000	160	53	14
1439	230 000	13	299	16 900	2 800 000	152	51	15
1428	230 000	13	299	36 000	2 700 000	69	23	32
1406	510 000	14	710	23 200	8 600 000	350	49	14
1591	224 000	6,4	143	17 600	2 000 000	100	70	22
1559	270 000	6,3	170	37 400	1 050 000	21	12	128

L'action de polystyrènes"vivants" sur des fonctions cétoniques a été étudiée par TROTMAN et SZWARC [28]. D'autre part MARCHESSAULT et O'MALLEY [15] qui ont greffé des PS "vivants" sur des xylanes préalablement perméthylés, ont admis que le double greffage sur des fonctions ester est possible en dépit de l'encombrement stérique considérable qui en résulte.

Si cette réaction avait quelque importance ici, on devrait trouver des valeurs anormalement élevées pour la masse moléculaire du polymère ramifié et pour son taux de greffage (défini par le rapport du nombre de greffons au nombre de fonctions ester initialement présentes), ce qui n'est pas le cas. Mais comme la réaction des fonctions ester avec les extrémités carbanioniques du PS vivant n'est jamais totale, il paraît difficile de rejeter complètement l'hypothèse d'une telle réaction.

3) Résultats expérimentaux - Discussion

Les principaux résultats figurent sur le Tableau 8. Chaque échantillon de PS ramifié (débarrassé des molécules de PS non greffé par fractionnement "global")est caractérisé par la masse moléculaire moyenne en poids de son squelette, celle du greffon de PS et sa masse moléculaire propre. De ces données, il est facile de déduire le nombre moyen de greffons par molécule. Enfin, connaissant la teneur initiale en MMA du squelette, on peut calculer la proportion de fonctions ester ayant réagi avec le PS vivant (taux de greffage), ainsi que le nombre moyen de motifs monomères séparant deux greffons.

Les valeurs obtenues appellent les commentaires suivants :

1) la proportion des fonctions ester ayant participé à la réaction de greffage est beaucoup plus grande que lorsque le greffage s'effectue sur un homo-PMMA. Le caractère statistique du greffage, déjà mis en évidence par Y. GALLOT [14] pour les copolymères polystyrène-PMMA (l'absence de fluctuations en composition en était une preuve) est donc ici encore plus évident, puisque les fonctions ester sont réparties au hasard le long de la chaîne principale.

2) les valeurs du nombre moyen de motifs monomères du squelette compris entre deux greffons successifs sont tout à fait comparables aux valeurs obtenues par Y. GALLOT lorsque le squelette est constitué de PMMA pur (voir Tableau 9).

Tableau 9 - Copolymères PS - PMMA (Gallot)

M_w squelette PMMA	M_w greffon	Taux de greffage %	Nombre moyen de motifs séparant 2 greffons
10 000	6 000	8	11
10 000	50 000	2	33
70 000	14 000	9,4	10
100 000	7 000	8,6	12
115 000	15 000	4,7	21
380 000	10 000	6,9	14
98 000	10 500	5,7	17
98 000	30 000	2	48

Il semble que les interactions entre chaînes de PS voisines imposent certaines limites à la proximité des greffons, et par suite à la proportion de fonctions ester participant à la réaction de greffage.

On remarque en particulier que l'espacement des greffons tend à augmenter lorsque la masse moléculaire du greffon croît. (Toutefois l'effet de la désactivation de chaînes de PS vivant par des impuretés, plus sensible aux masses élevées, peut aussi être incriminé). L'étude des réactions de greffage de PS sur du PMMA avait conduit GALLOT à attribuer aux interactions par hétérocontacts une part importante de responsabilité dans la limitation des taux de greffage. Nos résultats semblent montrer que l'effet des empêchements stériques est primordial.

3) Tous les produits obtenus contiennent encore une faible quantité d'oxygène, provenant à la fois des fonctions ester qui n'ont pas réagi et des fonctions cétone qui assurent la liaison entre le greffon et le squelette. Mais la teneur en oxygène dans le produit ramifié est en général inférieure à 1 %, de sorte que nos échantillons peuvent être assimilés à des molécules de PS à structure en forme de peigne. L'étude physico-chimique de ces produits en solution le confirmera.

4) La polydispersité des échantillons, déterminée à partir des résultats du fractionnement, est caractérisée par l'indice M_w/M_n compris entre 1,1 et 1,5 suivant l'ampleur des fluctuations en masse des fractions du copolymère statistique dont ils sont issus. En réalité, ces valeurs doivent être plus élevées puisque les fractions de polymère ramifié ne sont pas homogènes en masse moléculaire, et le sont d'autant moins qu'ils sont plus ramifiés.

L'utilisation de fractions doit être préférée à celle des polymères purifiés (exempts de PS non greffé) mais non fractionnés. En effet la polydispersité des échantillons influence les valeurs moyennes des dimensions moléculaires en solution. D'autre part, comme l'hypothèse d'un greffage statistique paraît justifiée, toutes les fractions issues d'un même échantillon brut présentent le même taux de greffage, c'est-à-dire le même nombre de points de ramification par unité de longueur de la chaîne-squelette. Connaissant donc la masse moléculaire de la fraction, celle du greffon individuel et le taux de greffage atteint, il est aisé de calculer la masse du squelette et le nombre de greffons.

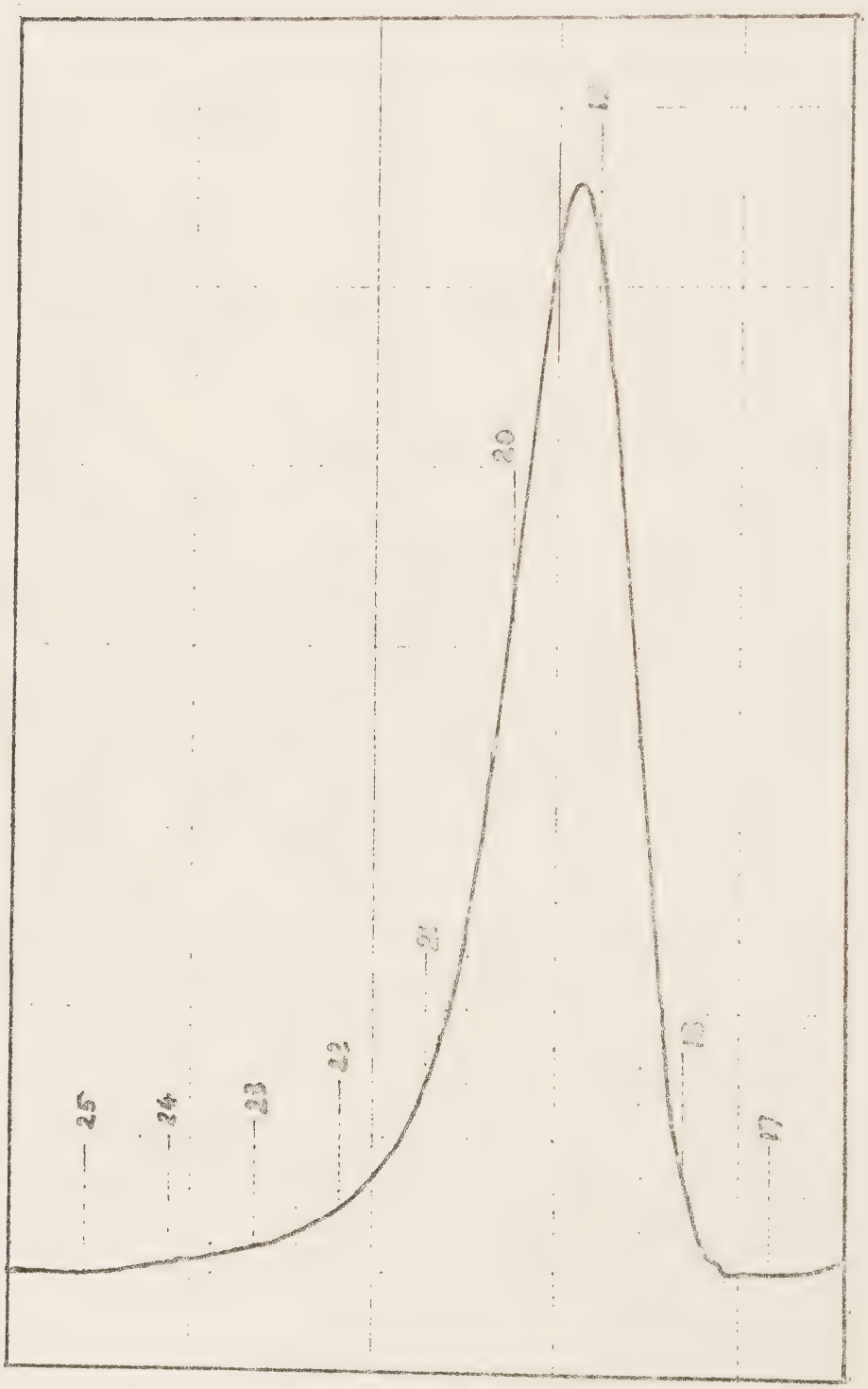
La méthode de greffage par désactivation carbanionique peut donc être appliquée à la préparation de PS en peigne de structure bien définie et intégralement caractérisable . Elle se révèle donc supérieure à l'autre méthode expérimentée, et parfaitement adaptée au but poursuivi dans le présent travail.

4) Remarque : dégradation des PS en peigne préparés par désactivation carbanionique

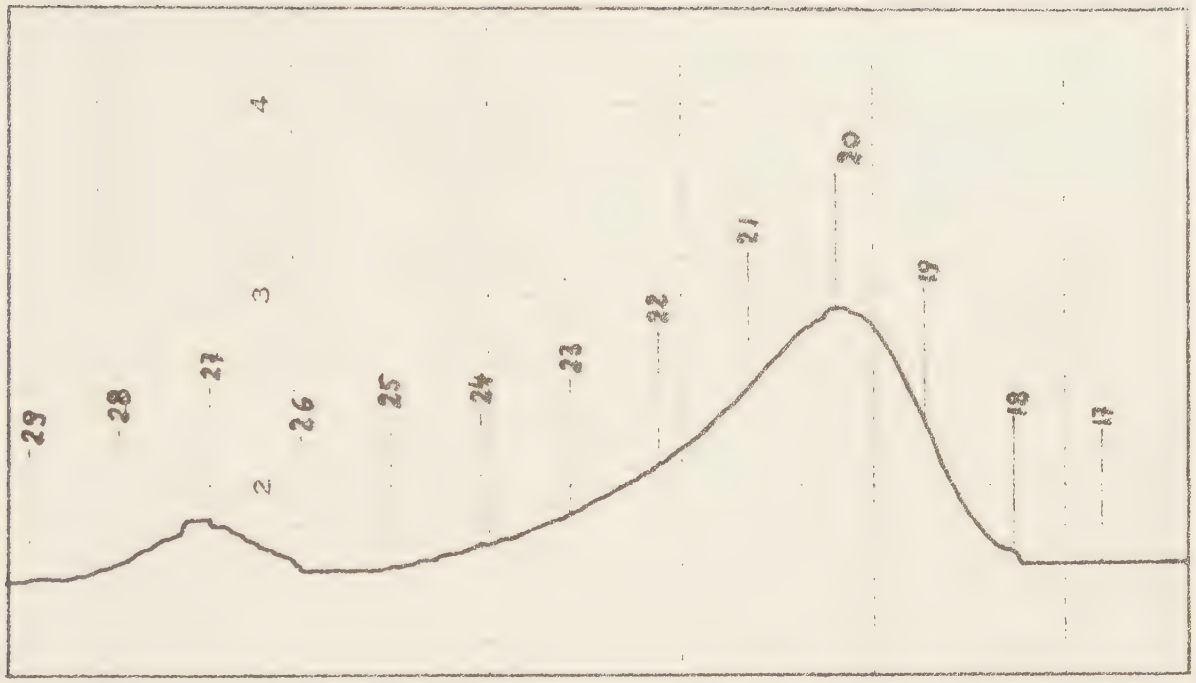
En effectuant des mesures d'intensité de la lumière diffusée destinées à la caractérisation de nos produits ramifiés, nous avons constaté que la masse moléculaire de ces polymères diminue lorsque leurs solutions sont exposées à la lumière. L'exemple ci-dessous a trait à un PS en peigne dont le squelette a une masse moléculaire de 510 000 et les greffons une masse de 23 200.

Fig. 7 - Mise en évidence de la dégradation d'un PS en peigne (f_2 1406) par analyse chromatographique (GPC)

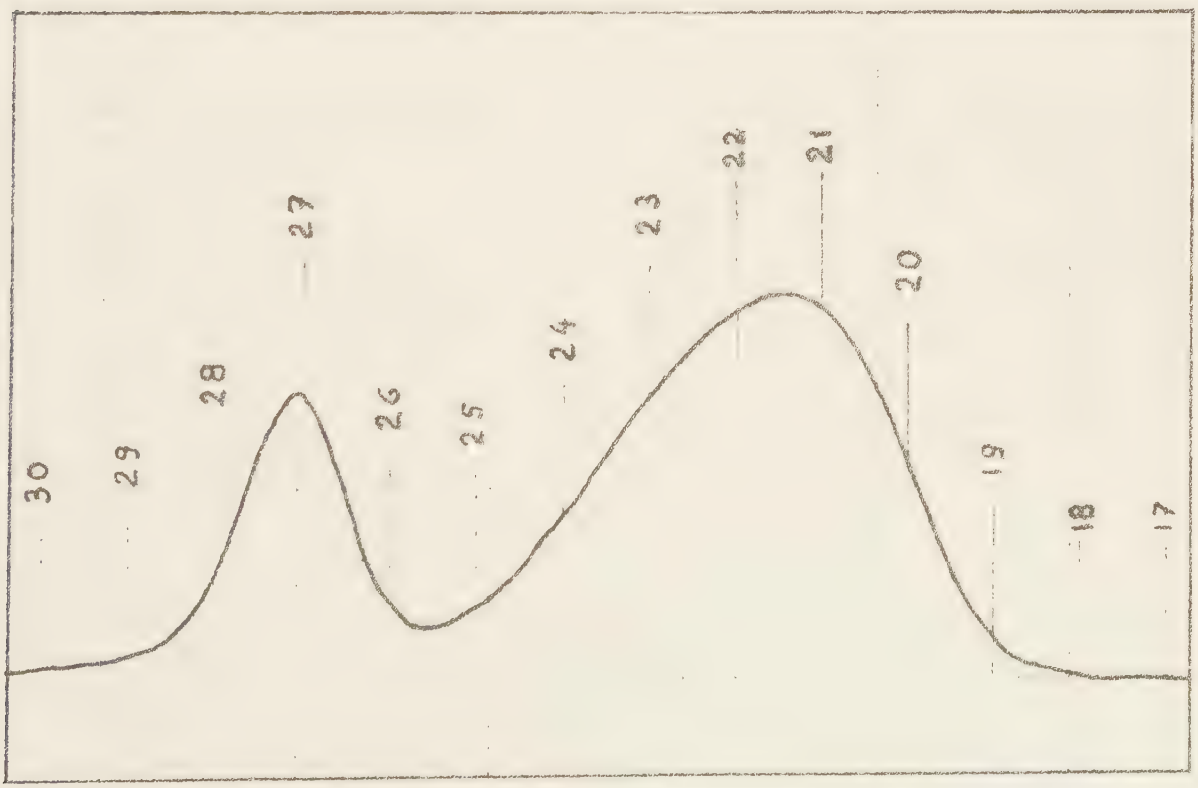
a) solution initiale



b) après 6 jours.



d) après 11 jours.



	M_w (C_6H_6)	% PS linéaire (déterminé par analyse du chromatogramme GPC)	
M initiale	$8 . 10^6$	0 %	(Figure 7a)
après 6 jours	$2,6 . 10^6$	9 %	(Figure 7b)
" 11 jours	$1 . 10^6$	23 %	(Figure 7c)

Lorsque la solution est placée à l'abri de la lumière la masse moléculaire demeure stable. A l'inverse, l'exposition de nos produits en solution (benzène, THF, cyclohexane) à une irradiation UV entraîne une énorme diminution de la masse moléculaire moyenne, en quelques heures. Les copolymères obtenus par greffage de PS sur des chaînes de PMMA pur donnent lieu au même phénomène.

Produit	M_w squel.	M_w greffon	M_w initiale	M_w après irradiation UV
PS peigne	40 000	15 700	840 000	65 000 après 4 h 30
" "	160 000	16 000	2 040 000	63 000 après 23 h 53 000 " 47 h
cop.PS-PMMA (16,5 %PMMA)	85 000	8 500	745 000	15 300 " 4 h 30

L'analyse chromatographique par GPC montre qu'un certain nombre de greffons se détache du squelette (le chromatogramme présente un deuxième pic dont le temps d'élution correspond à la masse du greffon individuel ,'Figures 7b et 7c). Mais ce "décrochage"

ne suffit à expliquer ni la diminution de la masse moléculaire, ni l'augmentation de la polydispersité. Celle-ci est mise en évidence par le décalage vers les petites masses moléculaires de la courbe de rétention chromatographique. Il faut donc admettre l'existence de coupures de chaînes.

Il semble que cette dégradation soit liée à la sensibilité photochimique de la fonction cétone [29] qui constitue le point d'attache des greffons au squelette et dont la fragilité est accrue de ce fait. En effet, un polymère à structure en peigne ne contenant pas ces fonctions (par exemple des polymères ramifiés obtenus par amorçage carbanionique) n'est pas sujet à cette dégradation. D'autre part, le squelette seul (copolymère statistique styrène-MMA) reste parfaitement stable dans les conditions dans lesquelles le produit greffé se dégrade rapidement.

Pour comprendre le mécanieme de cette dégradation, il aurait été nécessaire de procéder à une étude quantitative du phénomène, en absence et en présence d'air. Cette étude n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail. Nous avons seulement pris soin de conserver les solutions polymériques à l'abri de la lumière afin d'éviter toute dégradation au cours de l'étude des configurations en solution.

* * *
* * * *

DIMENSIONS EN SOLUTION DES POLYSTYRENES EN PEIGNE

ALors que les théories désormais classiques rendent compte de façon satisfaisante des dimensions moléculaires de polymères à chaîne linéaire, en solution diluée, il n'en est pas de même des polymères à structure ramifiée. Les théories de plus en plus élaborées qui ont été publiées au cours de la dernière décennie cherchent par des voies différentes à expliciter l'influence des points de ramification sur les dimensions en solution de telles macromolécules en extrapolant aux polymères ramifiés les théories qui expliquent les propriétés des polymères linéaires. L'expérience et la théorie s'accordent depuis longtemps (ZIMM - KILB [30]) à mettre à leur compte une diminution globale de ces dimensions par rapport à celles d'homologues linéaires de même masse moléculaire. Mais il existe encore très peu de résultats expérimentaux qui attestent de la validité des théories récentes (KURATA, OROFINO) reliant les dimensions de la molécule ramifiée aux paramètres structuraux qui la caractérisent (longueur et nombre des branches, longueur du squelette).

En ce qui concerne les polymères à structure en "peigne", les seuls résultats publiés sont dûs à BERRY [31]. Ils concernent des molécules polymériques assez faiblement encombrées, puisque la distance moyenne entre deux points de ramification est supérieure à 300 motifs monomères. Au contraire, le présent travail porte sur des molécules de PS ramifié dont les greffons sont très rapprochés (10 à 30 motifs entre deux greffons). La comparaison de nos résultats avec ceux de BERRY pourra donc fournir des indications générales quant à l'effet du degré de ramification sur la conformation en solution d'une macromolécule en "peigne".

La confrontation systématique des résultats expérimentaux avec les données théoriques correspondantes s'avère ici particulièrement importante : elle doit permettre d'établir si

les hypothèses, qui sont à la base de toutes les théories récentes, sont acceptables ou non, et d'en discuter la validité en fonction de la longueur et du nombre des ramifications.

I - RAPPEL THEORIQUE

Avant d'exposer nos résultats, il est nécessaire de procéder à un rappel des théories à la lumière desquelles ils seront examinés. Le cas des polymères ramifiés (et celui des "peignes" en particulier) sera le plus souvent mis en parallèle avec celui de leurs homologues linéaires [32] de même masse moléculaire. On caractérise en général les dimensions d'un polymère dans un solvant donné par sa viscosité intrinsèque $[\eta]$ et par son rayon de giration R. L'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne est souvent utilisé pour la caractérisation des dimensions de macromolécules linéaires : mais, dépourvu de signification physique pour des polymères ramifiés, il ne sera pas utilisé dans ce travail.

Par définition , le rayon de giration est la moyenne des carrés des distances r_i entre le centre de gravité et chacun des n segments de la chaîne, moyenne étendue à l'ensemble des configurations possibles de la macromolécule considérée :

$$\overline{R^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \overline{r_i^2}$$

Le rayon de giration caractérise donc les dimensions géométriques d'une molécule de polymère ramifié ou linéaire, dans le solvant choisi, au repos, c'est-à-dire en l'absence de gradient.

Par contre, la viscosité intrinsèque est liée à la

forme de la macromolécule, se trouvant dans un écoulement laminaire. La perméabilité au solvant est donc un facteur déterminant de ce paramètre. Par analogie avec le rayon de giration, on définit le rayon hydrodynamique de la molécule de polymère. Ce dernier dépend de la répartition des segments autour du centre de masse et n'a aucune raison d'être identique au rayon de giration géométrique.

Nous rappellerons brièvement les relations théoriques qui lient ces deux grandeurs caractéristiques ($\overline{R^2}$ et $[\eta]$) pour les polymères à chaîne linéaire, en solution dans des solvants θ et dans de "bons solvants". Nous verrons également comment ces relations ont été adaptées au cas des polymères ramifiés par l'introduction de paramètres dépendant de facteurs structuraux particuliers.

1) Etude des configurations en solvant θ

a) polymères linéaires

Le point θ , défini par FLORY [33] représente la température à laquelle, dans un solvant donné, les effets du volume exclu (impossibilité pour 2 segments d'occuper la même position dans l'espace) sont exactement compensés par les interactions entre motifs éloignés de la chaîne .

Le deuxième coefficient du viriel, qui rend compte des interactions entre motifs de la chaîne dans le solvant considéré-souvent appelées interactions polymère-solvant - est alors nul. Le point θ est une caractéristique du couple polymère -solvant considéré : la solution est "idéale".

Dans ces conditions particulières, une chaîne de polymère linéaire obéit à la statistique de GAUSS, si elle est

suffisamment longue. La probabilité pour que les deux extrémités de la chaîne soient distantes d'une longueur l est une fonction radiale de l, soit :

$$W(l) = \left(\frac{3}{2\pi\, n\, b^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3 l^2}{2\, n\, b^2}} 4\pi\, l^2$$

n est le nombre d'éléments statistiques de la chaîne; b, la longueur de chacun d'eux, ne dépend pas de la température.

On a pu calculer la fonction exacte de répartition des densités de segments à l'intérieur de la pelote moléculaire en fonction de la distance r de son centre de gravité mais l'on utilise en général une répartition gaussienne [10], soit :

$$(1) \qquad \rho(r) = n\left(\frac{9}{\pi\, nb^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{9r^2}{nb^2}}$$

Au centre de gravité la densité en segments est donc maximum :

$$(1') \qquad \rho_{max} = n\left(\frac{3}{2\pi\, \overline{R^2}}\right)^{3/2}$$

$\overline{R^2}$ est le carré moyen de giration, égal à $\frac{n\, b^2}{6}$ pour un polymère linéaire.

En milieu solvant θ, la viscosité intrinsèque d'un polymère en chaîne obéissant à la statistique de GAUSS est proportionnelle à la racine carrée de sa masse moléculaire.

$$[\eta] = K\, M^{1/2}$$

Le rayon de giration $\overline{R^2}$ et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sont liés par l'équation de FLORY :

$$[\eta] = 6^{3/2} \phi \frac{\left(\overline{R^2}\right)^{3/2}}{M} \qquad (2)$$

où ϕ est une constante indépendante du solvant et du polymère, égale à $2,87 \cdot 10^{23}$ pour une substance monodispersée.

Dans les conditions θ , le produit $[\eta]$ M est donc proportionnel, pour un polymère linéaire, au volume géométrique de la molécule. Il en résulte que le rayon hydrodynamique de STOKES est proportionnel au rayon de giration.

b) essais de généralisation aux polymères ramifiés

La nature des contacts entre chaînes étant la même, le point θ doit être identique pour les polymères linéaires et les polymères ramifiés de même espèce chimique. Comme la statistique est gaussienne pour les polymères linéaires, il doit en être de même pour les polymères ramifiés. On peut donc calculer leurs dimensions en admettant que chaque élément linéaire, compris entre deux points de ramifications, ou entre un point de ramification et une extrémité de chaîne, obéit à la statistique de GAUSS.

En s'appuyant sur cette hypothèse fondamentale et sur la définition générale du rayon de giration, OROFINO [34] a pu exprimer le rayon de giration $R_{b,\theta}$ d'un polymère en peigne en fonction du rayon de giration $R_{s,\theta}$ de son squelette (dépourvu de greffons) et de celui du greffon individuel $R_{G,\theta}$:

$$(3) \qquad \overline{R^2}_{b,\theta} = \overline{R^2}_{s,\theta}\left(1 + \frac{1}{p^2} \cdot \frac{r}{1+r}\right) + \overline{R^2}_{G,\theta}\left(3 - \frac{2}{p}\right)\frac{r}{1+r}$$

Dans cette expression, p est le nombre total de greffons par molécule, r représente le rapport de la longueur y du greffon à la distance f qui sépare deux greffons voisins :

$$r = \frac{y}{f} = \frac{py}{x}$$

si x est la longueur du squelette.

Deux cas ont été envisagés : le greffage régulier et le greffage statistique [36]. Dans le premier cas f est une constante pour un échantillon donné, dans le second f fluctue dans d'assez larges limites autour d'une valeur moyenne $\bar{f}$. Quand le nombre de greffons p est suffisamment élevé, greffage statistique (cas de nos polymères en peigne) et greffage régulier conduisent aux mêmes résultats théoriques ($\bar{f}$ remplaçant f dans les équations).

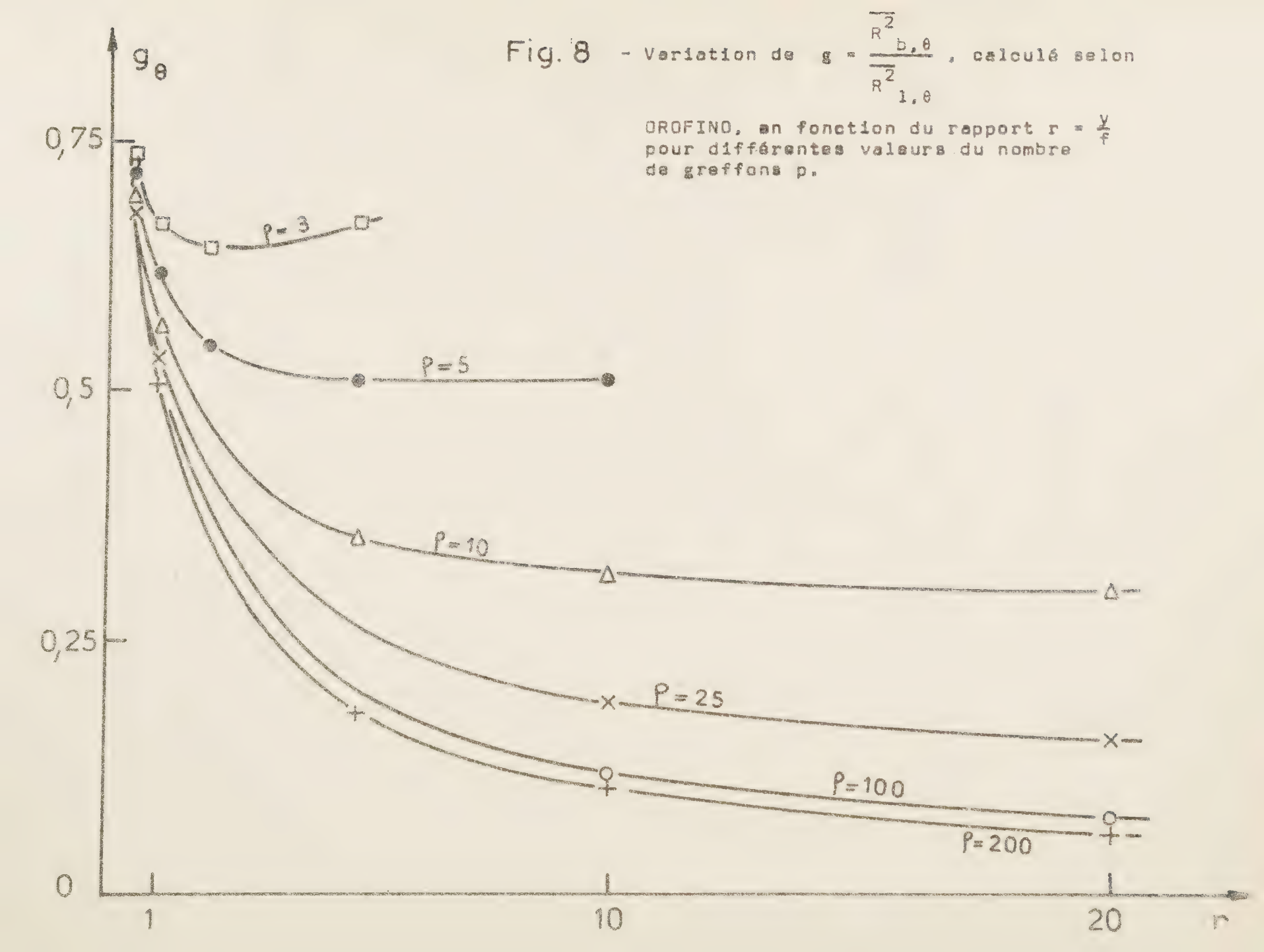
On caractérise en général l'influence des ramifications sur le rayon de giration par le rapport

$$g = \frac{\overline{R^2}_{b,\theta}}{\overline{R^2}_{l,\theta}},$$

$\overline{R^2}_{l,\theta}$ étant le carré moyen du rayon de giration de l'homologue linéaire de même masse moléculaire [35]. L'expression de g, déduite de l'équation 3) ne met en jeu que les paramètres de structure p et r, soit :

$$(4) \quad g = \left[p(r+1) + 1\right]^{-3}\left[p(3p-2)r^3 + p(p+1)(p+2)r^2 + p(2p+1)(p+1)\,r + (p+1)^3\right]$$

Fig. 8 - Variation de $g = \frac{\overline{R^2}_{b,\theta}}{\overline{R^2}_{1,\theta}}$, calculé selon OROFINO, en fonction du rapport $r = \frac{V}{f}$ pour différentes valeurs du nombre de greffons p.



Si le nombre p de greffons par molécule est grand devant l'unité les relations 3) et 4) se simplifient et on peut écrire :

$$(3') \qquad \overline{R^2}_{b,\theta} = \overline{R^2}_{s,\theta} + 3\,\overline{R^2}_{G,\theta}\left(\frac{r}{1+r}\right)$$

$$(4') \qquad g = \frac{3}{p}\left(\frac{r}{r+1}\right)^2 + \frac{1}{r+1}$$

Sur la Figure 8 les valeurs de g sont représentées en fonction de r pour diverses valeurs du nombre de greffons par molécule, p, les calculs étant effectués selon les formules précédentes d'OROFINO et BERRY [37].

L'influence de la polydispersité des échantillons sur les dimensions moléculaires a également été étudiée par OROFINO [34]. En fait, la polydispersité des échantillons peut se ramener :

- à des fluctuations sur la longueur des greffons : dans le cas présent on peut tenir ces fluctuations pour négligeables.
- à des fluctuations sur le nombre de greffons fixés par unité de longueur de la chaîne,
- à la polydispersité en masse du squelette.

Les deux premières n'affectent pas les résultats des calculs d'OROFINO (relatifs à des produits monodispersés), à condition que le nombre de greffons p soit élevé . L'effet de la troisième se manifeste/comme/ dans le cas des polymères linéaires.

KURATA [36] a également édifié une théorie sur les polymères en peigne en s'appuyant sur la même hypothèse de

départ qu'OROFINO, mais il se limite au cas très particulier où la longueur des greffons est égale à la longueur de l'intervalle compris entre deux greffons successifs (f = y; r = 1).

Si l'on définit, par analogie avec le rapport g, le rapport g' de la viscosité intrinsèque d'un polymère ramifié à celle de son équivalent linéaire,

$$g' = \frac{[\eta]_{b,\theta}}{[\eta]_{1,\theta}}$$

l'équation de FLORY, qui lie la viscosité intrinsèque au rayon de giration pour un polymère linéaire, prend la forme suivante pour une molécule ramifiée :

$$(5) \qquad [\eta]_{b,\theta} = 6^{3/2} \phi \frac{\left(\overline{R^2}_{b,\theta}\right)^{3/2}}{M} \frac{g'}{g^{3/2}}$$

De nombreux auteurs ont cherché à établir une relation entre g' et g, du type : $g' = g^m$.

Plusieurs auteurs [38] ont attribué la valeur 3/2 à m, admettant que la relation entre le volume hydrodynamique et le cube de rayon de giration $(\overline{R^2}_\theta)^{3/2}$ était, en solvant θ, la même pour les polymères linéaires et les polymères ramifiés. Mais ZIMM et KILB [30] ont montré que $g' = g^{1/2}$ dans le cas d'un polymère en étoile, et pensent que ce résultat peut être généralisé à tous les polymères ramifiés. Récemment BERRY [31] a montré que cette approximation ne donne pas satisfaction dans le cas des polymères en peigne, sans pouvoir proposer une formule qui rende mieux compte des résultats.

2) Etude en bon solvant

a) polymères linéaires

Lorsqu'un polymère linéaire est dissous dans un "bon" solvant, les répulsions entre chaînons s'ajoutent à l'effet de volume proprement dit, ce qui conduit à l'expansion de la chaîne. Par définition, le facteur d'expansion α est le rapport du rayon de giration mesuré dans le solvant considéré au rayon de giration de la même molécule, dans des conditions θ , soit :

$$\alpha^2 = \frac{\overline{R^2}}{\overline{R^2}_\theta}$$

On peut définir de même un facteur d'expansion viscosimétrique :

$$\alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}$$

L'équation de FLORY devient alors :

$$(2') \qquad [\eta] = 6^{3/2} \phi \left(\frac{\overline{R^2}_\theta}{M} \right)^{3/2} \alpha_\eta^3$$

Si la molécule continuait à obéir en bon solvant à la statistique de GAUSS, on aurait évidemment $\alpha = \alpha_\eta$. Il n'en est cependant pas ainsi, et les travaux théoriques de KURATA [39], puis ceux de PTYTSIN [40] ont permis d'établir une relation, vérifiée expérimentalement, entre α_η et α , soit :

$$\alpha_\eta^3 = \alpha^{2,5}$$

Le rayon de giration augmente donc plus rapidement que le rayon hydrodynamique quand on passe des conditions θ à un milieu bon solvant.

Il semble donc qu'on puisse décrire entièrement les propriétés hydrodynamiques et thermodynamiques d'une solution diluée lorsqu'on connaît les dimensions non perturbées des molécules et leur facteur d'expansion α.

La façon la plus simple d'introduire les interactions entre unités d'une chaîne dans un solvant donné consiste à introduire avec ZIMM-STOCKMAYER-FIXMAN [42] le facteur Z_o défini par la relation :

(6) $$Z_o = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \beta$$

b représente la longueur des éléments statistiques de la chaîne,

β est une intégrale qui exprime les interactions entre segments non liés de la molécule.

$$\beta = \int \left[1 - e^{-\frac{V(r)}{kT}}\right] 4\pi r^2 \, dr$$

V(r) est le potentiel moyen d'interaction entre deux segments de la chaîne distante de r dans le solvant considéré, k la constante de Boltzmann. Au point θ, β est nul.

Il s'agit donc d'exprimer α et α_η en fonction du paramètre Z_o ou plutôt du paramètre $Z = Z_o \, n^{1/2}$ où n est le nombre de chaînons de la chaîne considérée.

La première théorie est due à FLORY [33,41] qui pose :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2{,}60\ Z$$

Plusieurs autres auteurs ont choisi d'exprimer α sous la forme d'un développement limité, valable bien entendu seulement si Z est petit, c'est-à-dire α peu différent de l'unité. Ainsi selon STOCKMAYER [42], FIXMAN [43] et KURATA [44]

$$\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} Z - \ldots\ldots$$

selon FIXMAN [45] $\alpha^3 = 1 + 1{,}91\ Z - \ldots\ldots$

PTYTSIN [46] donne une expression analogue à celle de FIXMAN, et FUJITA [47] une autre encore, intermédiaire entre celle de FIXMAN et celle de FLORY. On voit, que les théories sont encore loin d'avoir pris leur forme définitive, mais ce qu'il faut retenir, c'est que α varie avec la masse moléculaire, et que par conséquent la loi de variation de $[\eta]$ avec M est modifiée.

La confrontation de ces différentes théories avec l'expérience s'avère très difficile [48,49]. Il semble qu'aux environs du point $\theta (Z < 0{,}5)$ ce soit la théorie de FIXMAN qui donne les meilleurs résultats; au contraire c'est l'expression de FLORY qui rend le mieux compte des données expérimentales lorsque Z est plus grand.

Pour interpréter ces résultats expérimentaux, on met souvent Z sous une forme différente en posant :

$$Z = B \left(\frac{\overline{R^2}_\theta}{M} \right)^{-3/2} M^{1/2} \qquad (7)$$

Le paramètre B est proportionnel à β; si l'on n'est pas trop loin du point θ, on peut écrire :

$$B = B_o \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$$

- Le facteur d'expansion viscosimétrique α^3_η peut être relié au paramètre d'interactions Z de façon analogue.

Selon STOCKMAYER [50] : $\alpha^3_\eta = 1 + 1{,}55\ Z$.

FIXMAN [51] a publié plus récemment une équation compliquée qui semble être en accord satisfaisant avec des résultats expérimentaux pour des valeurs élevées de Z($Z > 3$).

En définitive, il n'existe actuellement aucune théorie reliant de façon satisfaisante α ou α_η à Z [52,53]. Chacune des théories existantes n'est valable que dans un domaine de valeurs du paramètre Z. L'emploi des termes supérieurs du développement limité de α en fonction de Z ne semble pas pouvoir apporter de correction essentielle ainsi que l'a montré KURATA [44]. L'approximation du "contact simple", qui est commune à toutes ces théories, ne suffit probablement pas à rendre compte des données expérimentales.

b) polymères ramifiés

On peut caractériser l'expansion d'une molécule de polymère ramifié, lorsqu'on passe d'un solvant Θ à un bon solvant, par les deux facteurs :

$$\alpha^2_b = \frac{\overline{R^2}_b}{\overline{R^2}_{b,\Theta}} \qquad \alpha^3_{\eta b} = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_{b,\Theta}}$$

comme dans le cas des macromolécules linéaires.

Aucune relation de la forme $\alpha^3_{\eta b} = \alpha^u_b$ n'a été établie entre ces deux rapports. De toute façon, l'exposant dépendrait de la structure des polymères homologues considérés.

Par contre, BERRY et OROFINO [37] ont essayé d'exprimer l'effet de la température sur le rayon de giration d'une

molécule ramifiée "en peigne" au voisinage des conditions θ. Appliquant aux polymères en peigne la relation générale :

$$\alpha^2 = 1 + a_1 Z + a_2 Z^2 + \ldots.$$

analogue dans sa forme à l'équation de FIXMAN, ils ont calculé le coefficient a_1 en tenant compte de la structure particulière considérée. Le résultat peut se mettre sous la forme :

$$a_1 = \frac{6}{g} (pr + p + 1)^{-7/2} \sum_{\nu=1}^{4} S_\nu$$

Les définitions des paramètres , p, r et g,ont été données dans le paragraphe précédent. La quantité sommée représente toutes les configurations possibles de la chaîne dans l'approximation du "simple contact"; c'est une fonction de p et de r. Les valeurs de a_1, obtenues à l'aide d'un ordinateur sont toujours supérieures à la valeur calculée par FIXMAN pour un polymère linéaire ($a_1 = \frac{134}{105}$) . Ce résultat était attendu : l'augmentation de la densité moyenne en segments à l'intérieur d'une molécule ramifiée, par rapport à la densité en segments dans une molécule de polymère linéaire de même masse moléculaire, doit entraîner une augmentation notable de l'effet de volume exclu sur les dimensions du polymère.

Le paramètre r étant fixé, a_1 augmente avec le nombre de greffons p et tend vers une asymptote si p tend vers l'infini. Dans le cas particulier où r est très petit, cette asymptote est donnée par :

$$\lim_{\substack{r \to 0 \\ p \to \infty}} a_1 = \frac{134}{105} \cdot (1 + r)^{3/2}$$

La variation de a_1 avec r(et donc avec g) lorsque r est quelconque est plus complexe. Pour ure valeur donnée de p, la valeur de a_1 passe par un maximum pour une certaine valeur de r; celui-ci est d'autant plus élevé que le nombre de greffons p est plus important.

En conclusion, ces résultats théoriques ne sont pas encore satisfaisants, mais, à défaut de données quantitatives, ils doivent permettre la comparaison entre le comportement de chaînes linéaires et de chaînes diversement ramifiées, au voisinage de la température θ. En effet, on a montré précédemment que l'équation de FIXMAN , $\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} Z$, reliant le facteur d'expansion d'une chaîne linéaire au paramètre d'interactions Z ne semble applicable que lorsque le facteur d'expansion demeure voisin de l'unité, c'est-à-dire dans le domaine des très faibles "volumes exclus". D'autre part, l'approximation du "simple contact", qui se révèle déjà insuffisante pour expliquer le comportement d'un polymère linéaire au-dessus du point θ, est ici encore moins fondée du fait de la densité élevée en segments dans une molécule ramifiée.

- - - - - - - - - - - - -

Tableau I - Caractéristiques structurales des polystyrènes en peigne étudiés

N°	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_{w\ squel.} \cdot 10^{-5}$	$M_{w\ gref.}$	Nb. de greffons p	f	r	$T°_\theta$ (C_6H_{12}) ddl	$T°_\theta$ (C_6H_{12}) turbidité
1456 f_1	0,925	3,75	2 800	196	19	1,41	20°5	20°8
f_2	0,67	2,73		142				
f_3	0,40							
1457 f_1	1,59	2,50	6 850	195	12	5,5	24°5	25°
f_2	1,22	1,90		150			24°	
f_3	0,85	1,34		104				
f_4	0,394	0,65		48				
1393 f_1	1,76	0,77	15 700	107	7	21,6	27°	
f_2	1,28	0,57		78				
f_3	0,82	0,36		50				
f_4	0,43	0,19		26				
1427 f_1	3,82	3,00	16 000	219	14	11	27°	27°5
f_2	2,80	2,25		161			27°	
f_3	2,05	1,65		118				
1591 f_1	2,27	2,55	17 600	115	22	7,7	28°	28°
f_2	1,98	2,24		100				
1406 f_1	11,70	6,80	23 200	475	14	15,9	28°	28°5
f_2	7,50	4,80		305			28°	
f_3	4,63	2,60		188			29°	
1428 f_1	3,70	3,10	36 000	94	33	10,5	35°5	31°
f_2	2,70	2,20		69			34°	
f_3	2,34	2,05		60				
f_4	0,844	0,80		21				

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

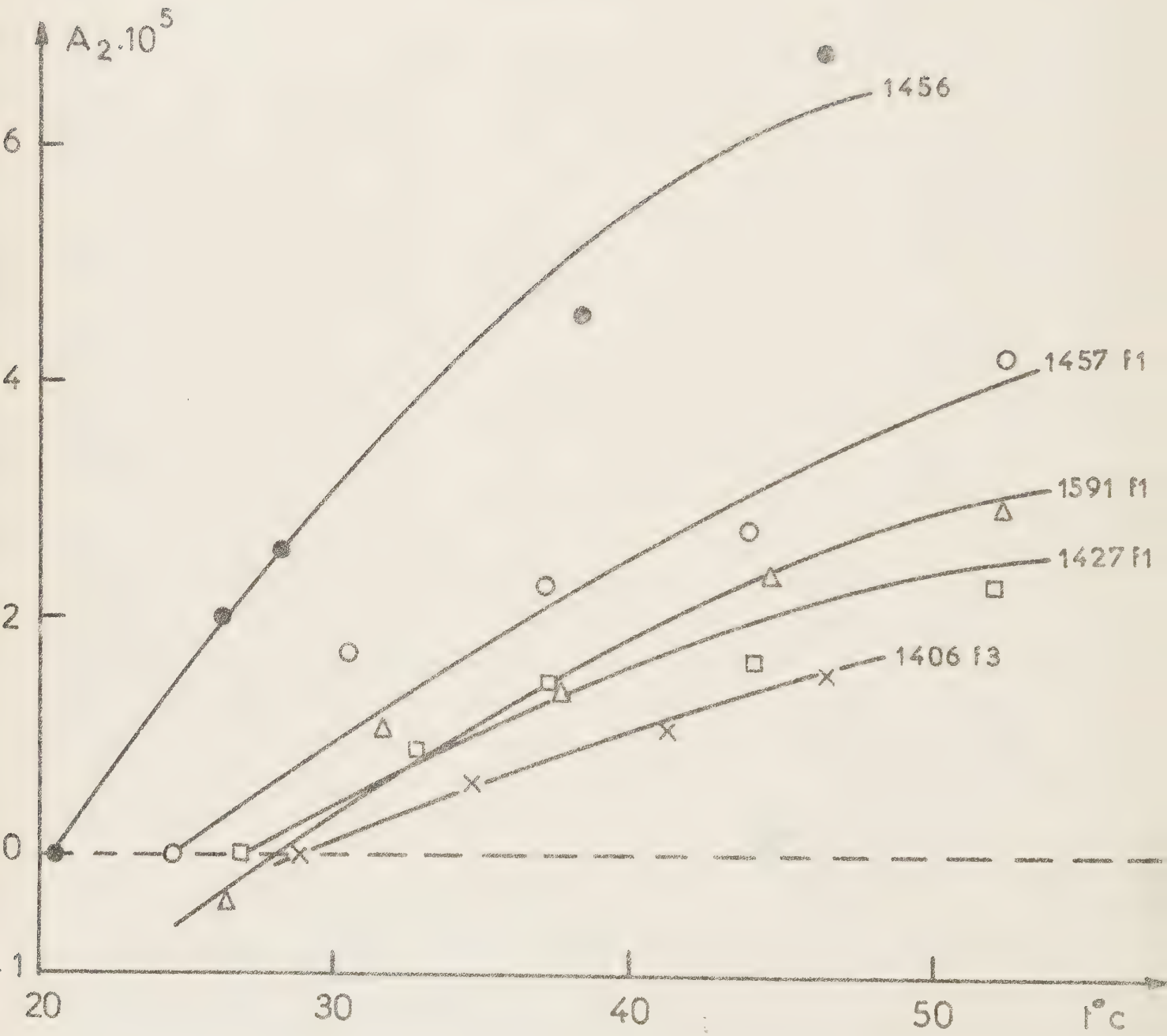
Nous avons réuni au Tableau I les principales caractéristiques structurales des polystyrènes en peigne sur lesquels portent ces recherches : masse moléculaire, M_w, déterminée par diffusion de la lumière, masse du greffon individuel M_{wG}, masse du squelette M_{wS}; nombre de greffons p, distance moyenne entre 2 greffons successifs, $f = \frac{M_S}{10^4\ p}$, exprimée en nombre de segments.

Il convient de rappeler que M_S et p ne peuvent être déterminés expérimentalement que sur les polymères bruts (débarrassés du polystyrène non greffé); mais moyennant l'hypothèse - qui nous paraît amplement justifée - du caractère statistique du greffage, les valeurs de p et de M_S peuvent être calculées pour chacune des fractions étudiées.

Rappelons également que le fait de travailler sur des polymères fractionnés n'implique nullement que tous nos échantillons soient monodisperses. Il n'en est rien. Mais l'avantage essentiel du fractionnement réside dans le fait que nous disposons chaque fois de 3 ou 4 polymères de masses moléculaires différentes qui ont un taux de greffage identique et des greffons de longueur identique. Autrement dit, comparer les résultats relatifs aux fractions issues d'un même produit brut revient à travailler à $\frac{M_G}{g}$ et r constants.

Les mesures des rayons de giration et des viscosités intrinsèques ont été effectuées sur ces échantillons, et simultanément sur des PS linéaires de diverses masses moléculaires, dans le benzène, très bon solvant du PS, et dans le cyclohexane qui est un solvant θ du PS linéaire à une température de 35° C environ. La détermination des volumes de rétention de nos

Fig. 9



- Variation du deuxième coefficient du viriel A_2 en fonction de la température.

fractions dans les colonnes d'un appareil de GPC nous a également fourni des indications importantes pour l'interprétation de nos résultats.

A - Détermination du point θ des polystyrènes en "peigne"

1) Méthodes

Deux méthodes distinctes ont été utilisées pour déterminer la température θ de nos PS ramifiés dans le cyclohexane : la diffusion de la lumière et la séparation de phases.

- Au point θ, le deuxième coefficient du viriel A_2 est nul. Des mesures de A_2 en fonction de la température permettent donc d'obtenir la température θ du polymère étudié. Ces mesures ont été effectuées par diffusion de la lumière : l'intensité diffusée extrapolée à angle nul dépend à la fois de la masse moléculaire du produit et de A_2, suivant :

$$\frac{Kc}{I} = \frac{1}{M} + 2 A_2 c$$

c étant la concentration en g/cm^3 du polymère en solution. La Figure 9 montre quelques exemples de détermination de Θ par cette méthode d'interpolation.

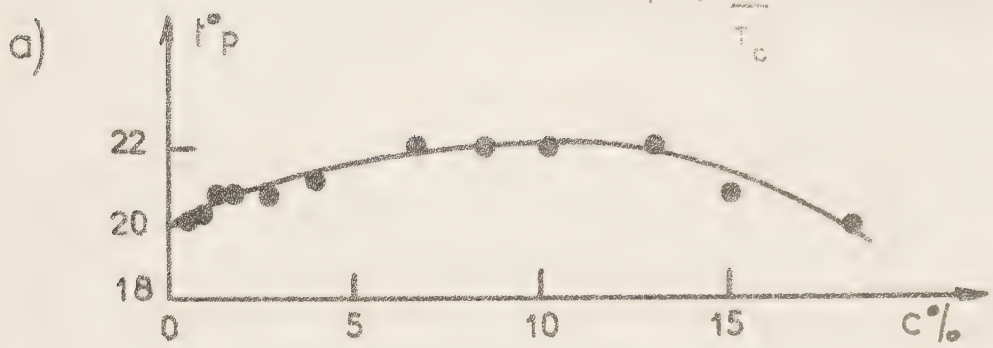
- L'étude thermodynamique des solutions diluées de composés macromoléculaires a permis d'établir la relation [10] :

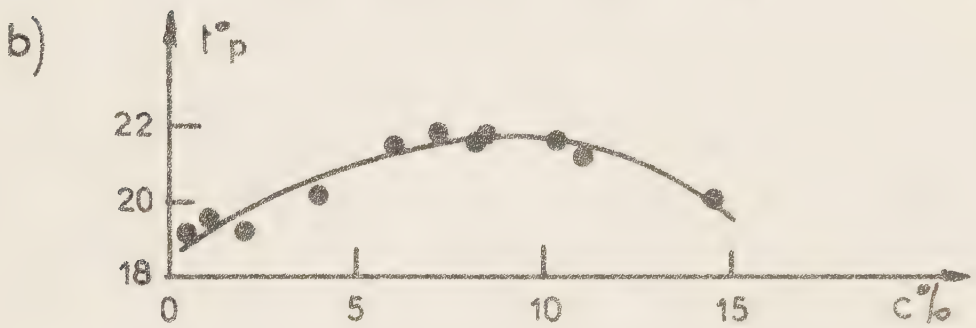
(8)
$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta}\left[1 + \frac{m}{\Psi_1}\left(\frac{1}{M^{1/2}} + \frac{1}{2M}\right)\right]$$

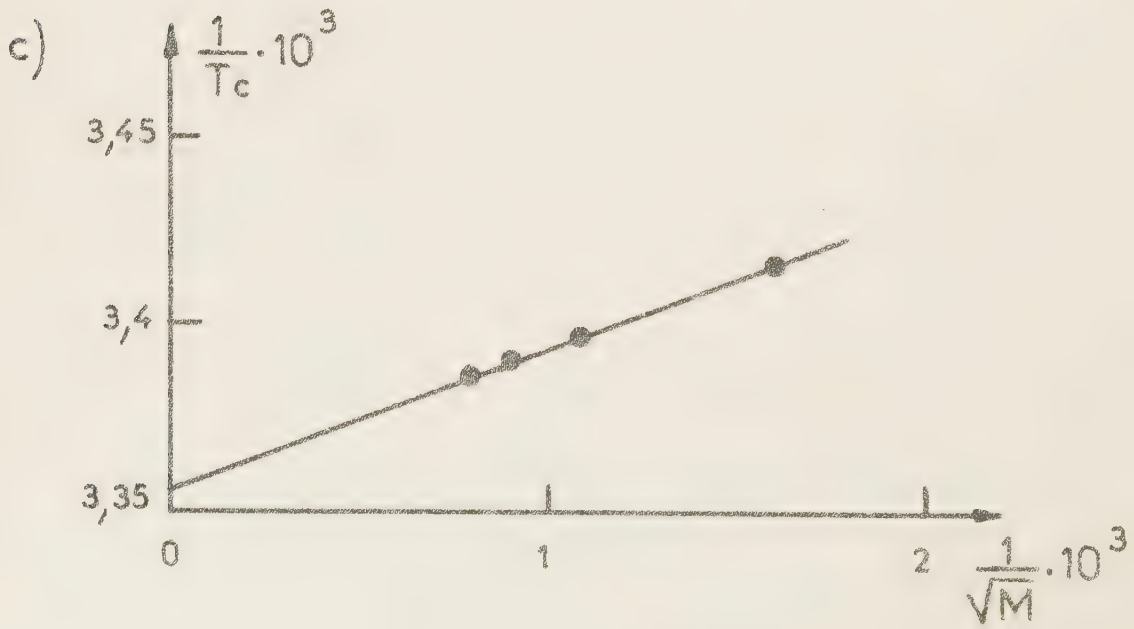
Fig.10 - Exemple de détermination de la température θ_b par néphélométrie (échantillon N° 1457)

a) et b) : Courbe de la température de démixtion $t°_p$ en fonction de la concentration (fractions f_2 et f_3)

c) : Variation de l'inverse de la température critique, $\frac{1}{T_c}$ en fonction de $M^{-1/2}$







m étant la masse d'une unité de monomère de la chaîne et ψ_1 la contribution entropique à l'énergie libre de dilution de la molécule en chaîne.

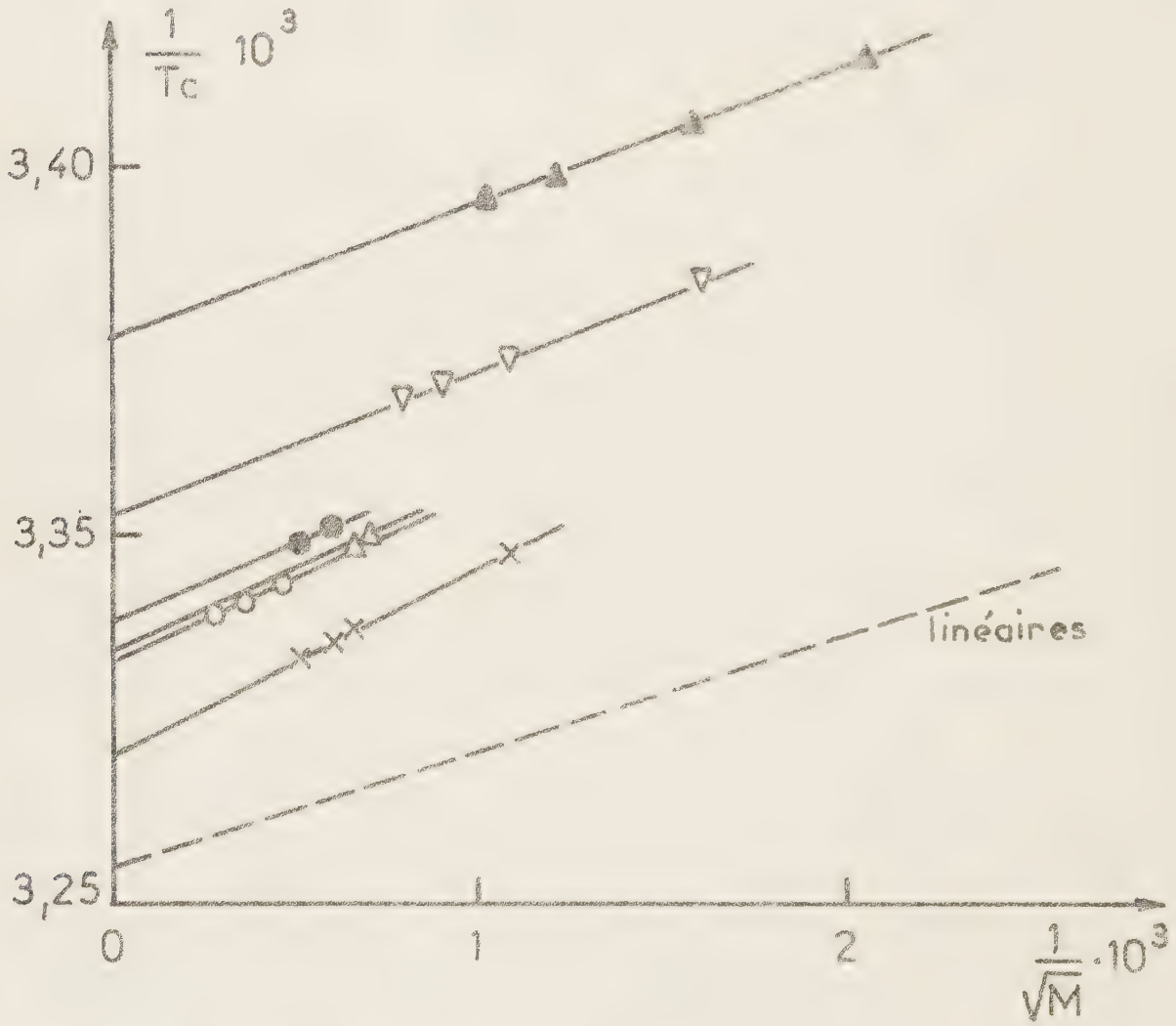
Pour déterminer la température critique T_c d'une fraction, il faut mesurer la température de démixtion T_p à diverses concentrations; on prend comme valeur de T_c le maximum de la courbe $T_p(c)$.

Il résulte de la relation 8) que la température critique de démixtion d'un polymère de masse infinie n'est autre que la température θ dans le solvant considéré. Si l'on admet que la formule s'applique également aux polymères en peigne, la détermination de θ peut s' effectuer aisément par cette méthode : on mesure, pour une série homologue (fractions issues d'un même produit brut), les températures critiques de démixtion et on porte $\frac{1}{T_c}$ en fonction de $\frac{1}{M^{1/2}}$. Le terme en $\frac{1}{2M}$ peut en effet être négligé devant le terme en $\frac{1}{M^{1/2}}$, car les masses moléculaires sont élevées. Les points se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de θ.

Nous avons effectué ces mesures à l'aide d'un néphélomètre construit au laboratoire : un enregistreur permet de suivre simultanément la température de la solution de polymère, à l'aide d'un thermocouple, et, par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrique, l'intensité lumineuse transmise après passage à travers la solution. Des exemples de détermination de T_c et de θ sur des PS en peigne sont représentés sur les Figures 10 et 11. Le fait que la variation de $\frac{1}{T_c}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{M}}$ soit linéaire pour chaque série homologue constitue un argument en faveur du caractère statistique du greffage et de la validité de l'équation 8 : le nombre de greffons est proportionnel à la masse du squelette M_S.

Fig. 11

- Détermination de la température θ_b par néphélométrie de PS en peigne. pour diverses séries homologues



échantillons N° :

1456	▲	1591	△
1457	▽	1408	○
1393	□	1428	×
1427	●		

Sur la Figure 11 se trouve également la droite représentant $\frac{1}{T_c}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{M}}$ pour des PS linéaires.

IL semble que la température critique de démixtion des polymères "en peigne" soit située dans un domaine de concentrations plus élevées que pour les polymères linéaires. Par exemple, pour une masse moléculaire de 2.10^6, la concentration critique est environ égale à 1 % pour un polymère linéaire, et se place entre 5 et 10 % pour nos polystyrènes en peigne.

Signalons d'autre part que CORNET et ELIAS [54] ont indiqué une méthode de détermination du point θ plus rapide, mais semi-empirique, et qui ne présente donc pas toutes les garanties nécessaires à son emploi ici.

2) Résultats

Les résultats obtenus par les deux méthodes (détermination de A_2 ou de T_c) sont en accord satisfaisant, malgré la marge d'erreur importante qu'implique la mesure de A_2 par diffusion de la lumière. Les valeurs de θ_b, relatives à nos polystyrènes "en peigne" en solution dans le cyclohexane sont portées au Tableau I .

On peut constater que les points θ_b de tous nos échantillons de PS greffés se situent à des températures nettement inférieures à celle du PS linéaire (35° C). Ce résultat est inattendu : jusqu'à présent, l'expérience semblait vérifier les prédictions théoriques concernant l'identité des points θ pour les polymères linéaires et ramifiés de même nature chimique. La différence observée ne peut pas être attribuée aux quelques unités MMA du squelette : en effet, le PMMA est complètement insoluble dans le cyclohexane. La température θ d'un copolymère statistique PS-PMMA, même de faible teneur en PMMA est supérieure à celle du PS linéaire. L'abaissement du point θ par

Fig. 12 - Variation de la température θ_b en fonction de la longueur du greffon.

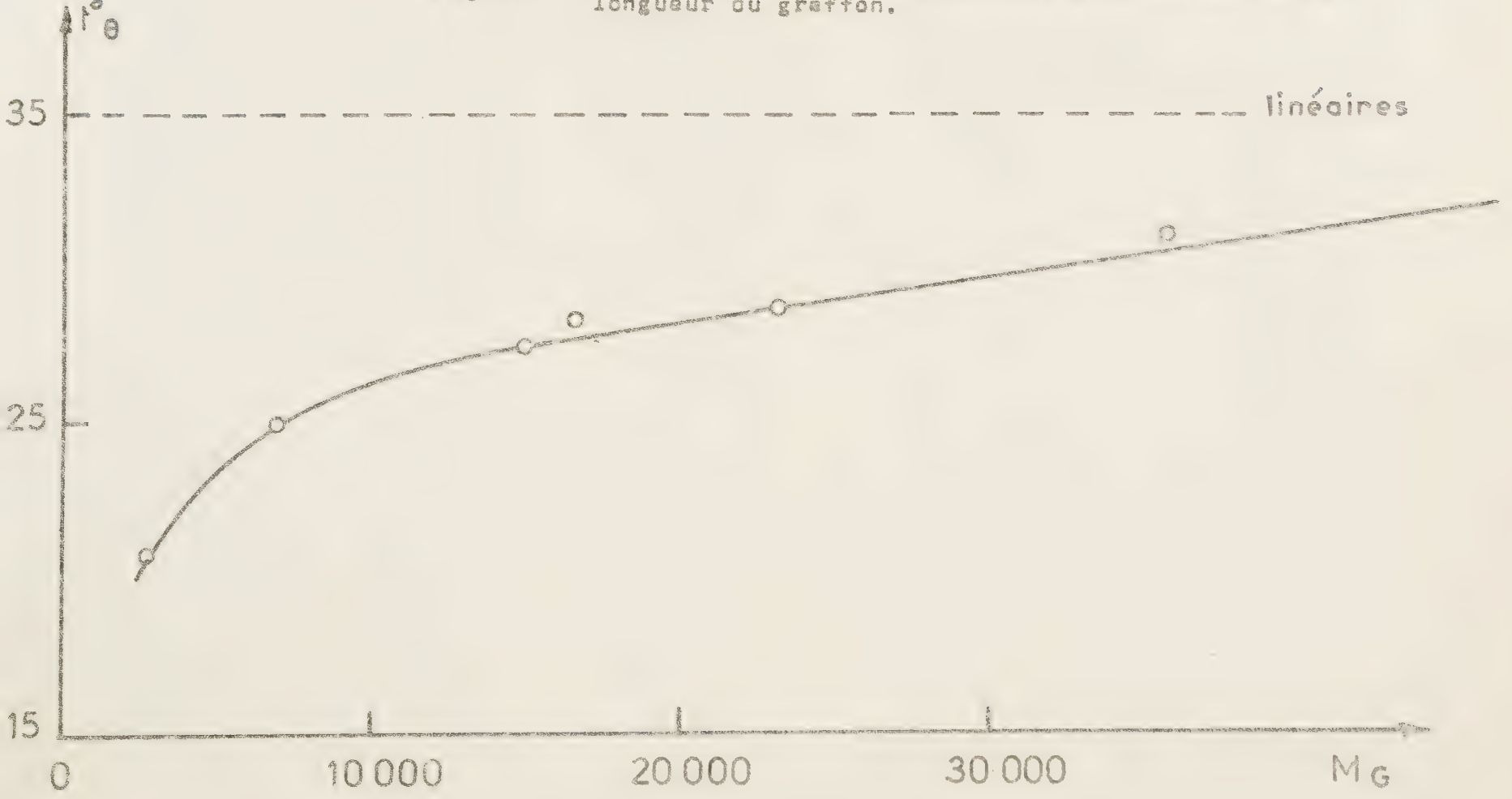
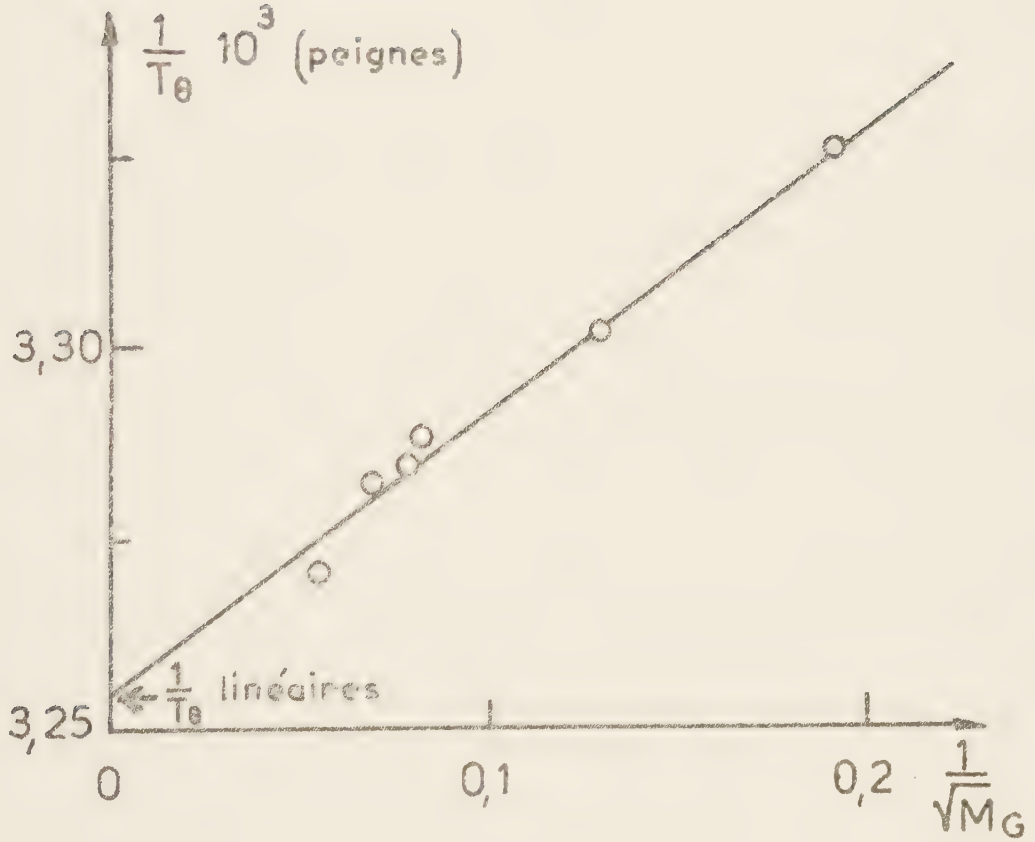


Fig. 13



- Variation de l'inverse de la température θ_b des PS en peigne en fonction de $M_G^{-1/2}$.

rapport au PS linéaire fait donc ressortir, au contraire, le rôle négligeable des motifs restants de MMA dans la macromolécule ramifiée. Tout récemment une confirmation de ces résultats nous a été apportée par WALES [3] : des polymères en peigne constitués d'un squelette et de greffons serrés de PMMA présentent une température θ de 10° inférieure à celle de l'homologue linéaire, et ceci dans deux solvants θ, le chlorure de n-butyle et un mélange à 50 % d'isopropanol et de méthyléthylcétone.

Le Tableau I met également en évidence une variation de la température θ avec la longueur du greffon (Figure 12) : l'écart $\Delta\theta$ entre θ_b de nos PS en peigne et θ_1 relatif au PS linéaire est d'autant plus grand que le greffon est plus court. Si on porte $\frac{1}{\theta_b}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{M_G}}$, M_G étant la masse moléculaire du greffon individuel, on obtient une droite qui passe par $\frac{1}{\theta_1}$ lorsque la longueur du greffon est infinie (Figure 13).

On conçoit que l'existence de cet écart $\Delta\theta$ entre les températures θ relatives aux PS linéaires et ramifiés dans le même solvant pose un problème quant à la comparaison des dimensions non perturbées de leurs molécules. Nous avons effectué les mesures de viscosité intrinsèque $[\eta]_\theta$ et du rayon de giration non perturbé $\overline{R^2}_\theta$ à la température θ_b particulière de chaque échantillon, c'est-à-dire à la température où la solution est effectivement "idéale" ($A_2 = 0$).

Tableau II - Rayons de giration, en solvant θ et en bon solvant

N°	$M_w.10^{-6}$	$R_{b,\theta}$ th.	$R_{b,\theta}$	$R_{l,\theta}$	$R_{s,\theta}$	R_b C_6H_6	R_l C_6H_6	R_s C_6H_6
1456 f_1	0,925					402	516	301
f_2	0,67					341	426	249
f_3	0,40					300	313	184
1457 f_1	1,59	178	250	437	173,5	420	712	237
f_2	1,22	158	220	383	158	374	608	201
f_3	0,85					290	490	163
f_4	0,394					215	311	106
1393 f_1	1,76					365	756	117
f_2	1,28					310	625	98
1427 f_1	3,82	209	320	678	189,5	607	1200	264
f_2	2,80	183	261	580	164,5	515	996	222
f_3	2,05					425	828	185
1591 f_1	2,27	192	263	522	175	440	880	239
f_2	1,98					407	812	222
1406 f_1	11,7	302	550	1185	286	1145	2340	429
f_2	7,5	248	435	950	240	900	1790	349
f_3	4,63	202	327	745	176,6	634	1340	243
1428 f_1	3,7	224	282	666	193	568	1175	269
f_2	2,7	200	245	569	166	485	976	225
f_3	2,34					440	896	206

Tableau III - Viscosités intrinsèques, en solvant θ et en bon solvant

N°	$M_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta]_{b,\theta}$	$[\eta]_{l,\theta}$	$[\eta]_{s,\theta}$	$[\eta]_{b\ C_6H_6}$	$[\eta]_{l\ C_6H_6}$	$[\eta]_{s\ C_6H_6}$
1456 f_1	0,925	24,8	73	46,5	80,8	215	110,5
f_2	0,67	23,5	62,2	39,6	71,6	169	87,4
1457 f_1	1,59	23,4	96	37,9	69	320	82
f_2	1,22	22,8	83,5	33	66,4	263	66,8
f_3	0,86	20,8	70	27,7	51,8	202	51,7
f_4	0,394				32,4	114,4	30,3
1393 f_1	1,76	20,8	100	21	54,4	345	34,4
f_2	1,28	19	86	18,1	46,8	272	27,5
f_3	0,82				37,7	196	19,6
f_4	0,43				29,4	121,5	12,2
1427 f_1	3,82	30,5	148,5	41,5	115,6	611	93,6
f_2	2,80	28,4	127	36	103	485	75,8
f_3	2,05				86,5	386	60,2
1531 f_1	2,27	27,8	114,5	38,3	101	416	83
f_2	1,38	27,5	107	35,9	95	376	75,6
1406 f_1	11,70	43,7	257	62,6	171,8	1394	171
f_2	7,50	35,7	209	52,5	147	1000	132,5
f_3	4,63	29	163,5	38,7	111,3	704	84,2
1428 f_1	3,70	32,5	145	42,2	123	596	95,8
f_2	2,70	31,4	124,5	36,4	111	472	77
f_3	2,34	29	116	34,4	100	425	70,8
f_4	0,844				61,5	200,5	35,3

B - Dimensions des polymères en peigne en bon et mauvais solvant

Les rayons de giration et les viscosités intrinsèques de nos divers échantillons ont été mesurés dans le benzène à 25° C et dans le cyclohexane au point θ. Les valeurs obtenues ont été comparées d'une part aux dimensions correspondantes de l'équivalent linéaire, d'autre part à celles du squelette seul, et enfin aux valeurs théoriques, calculées selon OROFINO (cf. Tableaux II et III).

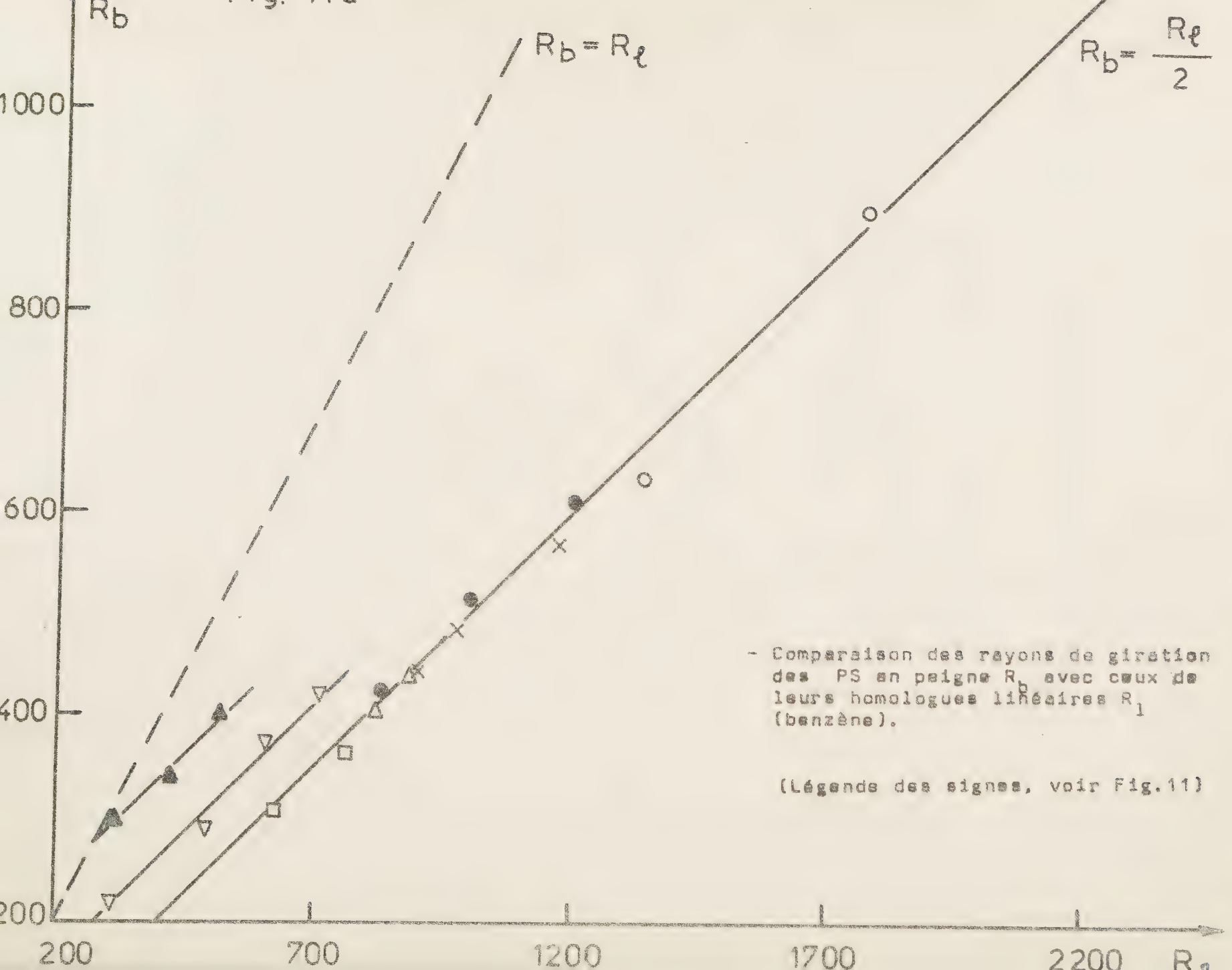
1) Equivalents linéaires

Le rayon de giration d'un polymère linéaire peut être obtenu à partir de données viscosimétriques, selon la relation suivante :

$$2'') \qquad [\eta]_l = 6^{3/2} \frac{\phi}{q} \frac{\left(\overline{R^2}_{l,\theta}\right)^{3/2}}{M} \alpha_l^{2,5} \qquad \text{(cf. éq. 2')}$$

q est un facteur de polydispersité qui tient compte du fait que (55) la masse moléculaire (déterminée par diffusion de la lumière) est une moyenne en poids, alors que le rayon de giration est une moyenne z et que la moyenne viscosimétrique dépend de l'exposant a de la loi de viscosité :

$$M_z = \frac{\Sigma c_i M_i^2}{\Sigma c_i M_i} ; \qquad M_w = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i} ; \qquad M_v = \left(\frac{\Sigma c_i M_i^a}{\Sigma c_i} \right)^{1/a}$$



- Comparaison des rayons de giration des PS en peigne R_b avec ceux de leurs homologues linéaires R_l (benzène).

(Légende des signes, voir Fig.11)

L'accord entre les valeurs expérimentales du rayon de giration et celles calculées à partir de $[\eta]$ selon la formule 2") est satisfaisant si q prend une valeur voisine de 2, ce qui correspond à un indice de polydispersité moyen de l'ordre de 1,5 pour les produits linéaires. On peut raisonnablement attribuer une polydispersité du même ordre de grandeur à nos fractions de PS ramifiés (cf. Partie chimique).

Les valeurs des rayons de giration (exprimées en angströms) et des viscosités intrinsèques (en cm^3 par gramme) de polystyrènes linéaires, mesurée dans le benzène et le THF (à 25° C), et dans le cyclohexane (à 35° C), nous ont conduit aux relations suivantes :

$$\left\{\begin{array}{ll} [\eta]_1 = 0{,}862 \cdot 10^{-2} \; M_w^{0{,}737} & \\ R_1 = 0{,}145 \cdot \; M_w^{0{,}595} & \end{array}\right\} \text{ dans le benzène (25° C)}$$

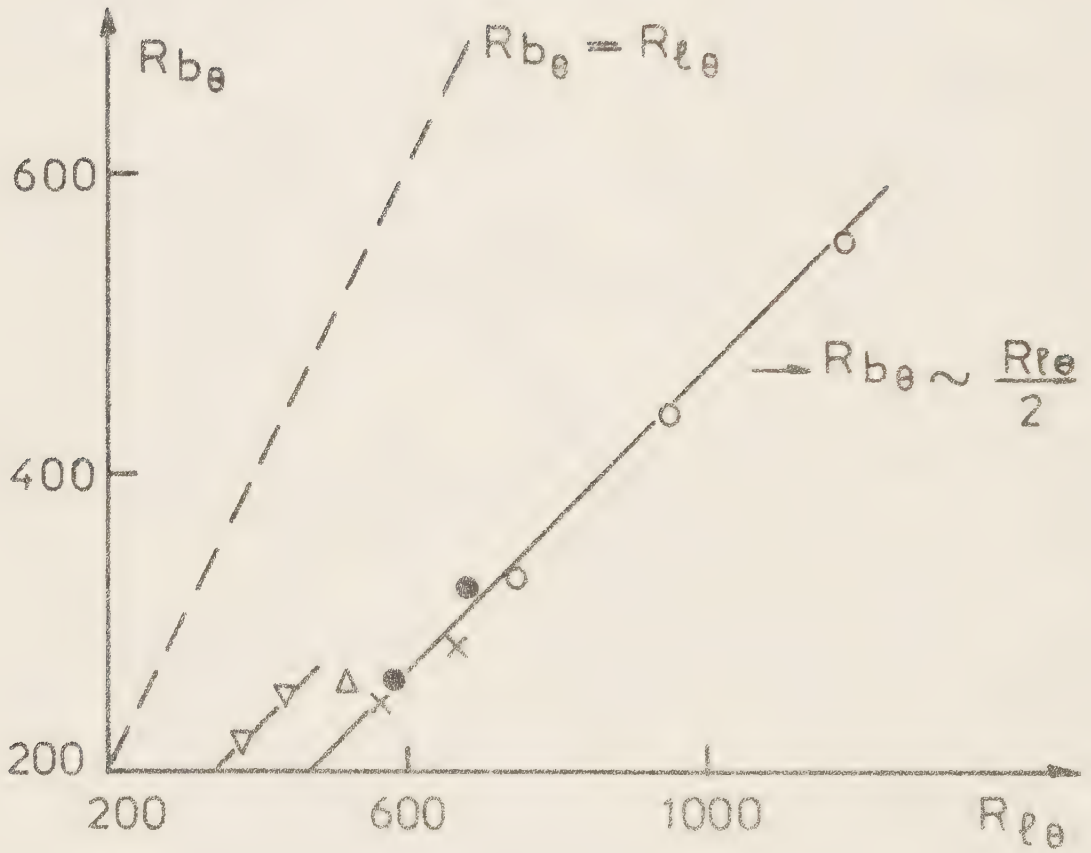
$$[\eta]_1 = 1{,}41 \cdot 10^{-2} \; M_w^{0{,}70} \quad \text{dans le THF (25° C)}$$

$$\left\{\begin{array}{ll} [\eta]_{1,\theta} = 7{,}59 \cdot 10^{-2} \; M_w^{0{,}5} & \\ R_{1,\theta} = 0{,}347 \cdot \; M_w^{0{,}5} & \end{array}\right\} \text{ dans le cyclohexane (35°C)}$$

Les relations viscosimétriques sont en accord satisfaisant avec celles publiées par d'autres auteurs [56,57].

La loi de viscosité relative au PS linéaire dans le THF correspond pratiquement à celle obtenue dans le benzène dans le domaine de masses moléculaires considéré.

Fig. 14b



- Comparaison de $R_{b,\theta}$ avec $R_{1,\theta}$ (cyclohexane)

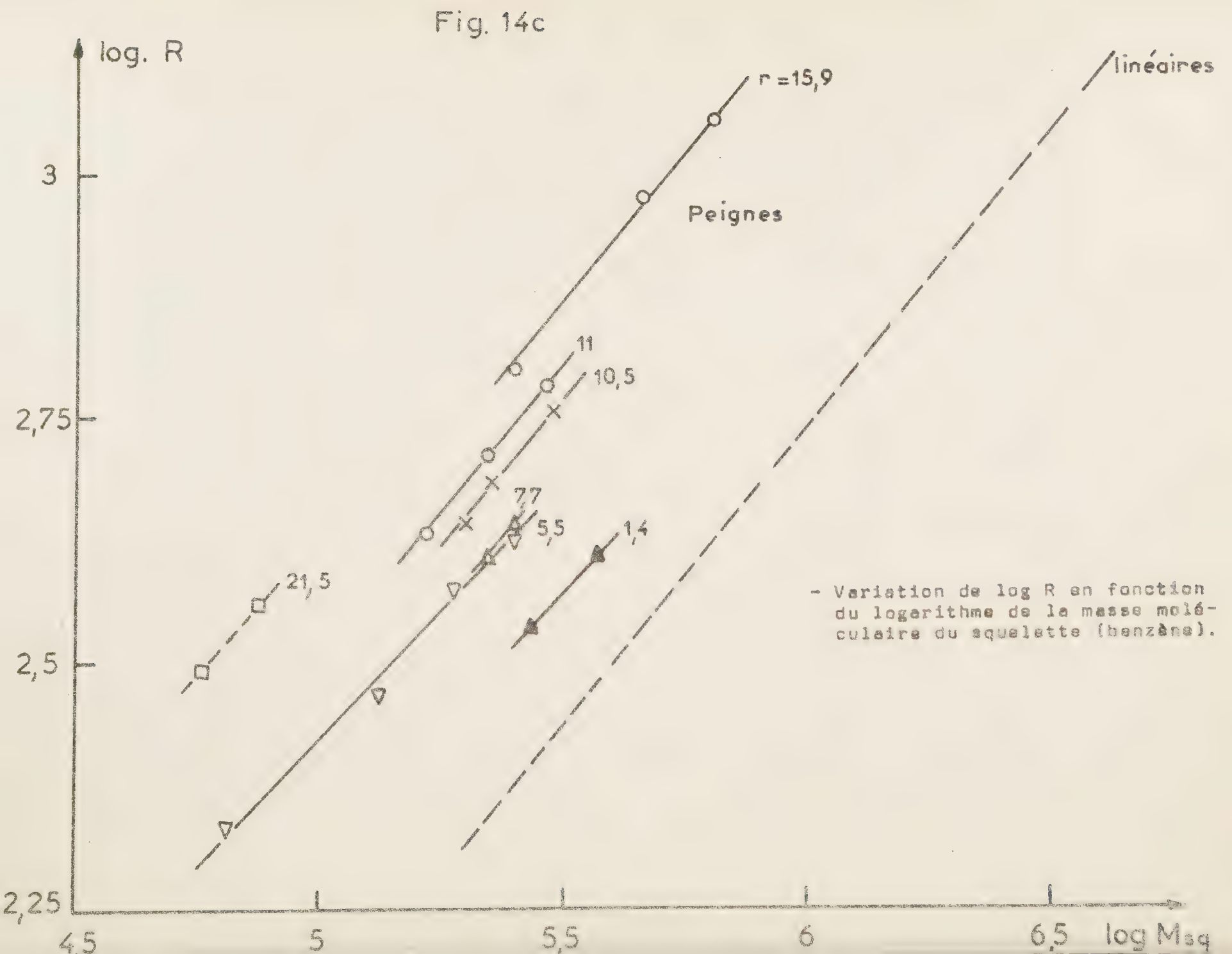
Dans les Tableaux II et III les valeurs expérimentales de R et de $[\eta]$ de nos échantillons ramifiés sont portées en regard de celles relatives au squelette dépourvu de greffons d'une part, et à un homologue linéaire de même masse d'autre part, ces dernières étant calculées d'après les relations précédentes. Ces comparaisons ont été effectuées aussi bien en milieu solvant θ qu'en solution benzénique. On retrouve le résultat classique qui caractérise tous les polymères ramifiés : les rayons de giration et les viscosités intrinsèques des PS en peigne sont notablement inférieurs aux valeurs correspondantes du PS linéaire de même masse moléculaire, dans les deux solvants.

2) Rayons de giration des polymères en peigne

a) comparaison avec l'équivalent linéaire

Si on représente graphiquement le rayon de giration des polymères "en peigne" $(\overline{R^2}_b)^{1/2}$ en fonction de celui du PS linéaire de même masse moléculaire $(\overline{R^2}_l)^{1/2}$, (Figures 14a et 14b), on constate que R_b est proportionnel à R_l, en bon solvant aussi bien qu'en solvant θ. Dans le benzène en particulier (Figure 14a), la majeure partie des points se place sur une droite passant par l'origine et de pente 1/2, quoique les fractions correspondantes n'aient en commun aucun paramètre structural (ni la longueur du squelette, ni la longueur ou l'espacement des greffons). Seuls les deux polystyrènes dont les greffons sont très courts se comportent un peu différemment : la proportionnalité entre R_b et R_l demeure, mais les droites correspondantes ne passent pas par l'origine. En solvant θ, les résultats sont moins nombreux, donc moins significatifs, car les valeurs de R_b dans ce solvant sont bien plus petites, ce qui rend les mesures difficiles, et dans bien des cas impossibles (absence de dissymétrie).

Fig. 14c



- Variation de log R en fonction du logarithme de la masse moléculaire du squelette (benzène).

Il est possible que la différence observée dans la relation entre R_b et R_l entre les produits à greffons moyennement longs ($16\,000 \leqslant M_G \leqslant 36\,000$) et ceux dont les greffons sont plus courts (M_G = 3 000 et 7 000) soit dûe en partie à l'influence de la polydispersité, beaucoup plus marquée sur les polymères à greffons courts : les diagrammes de ZIMM présentent en effet une courbure assez importante. Mais il paraît logique de penser que le rayon de giration se rapproche de celui de l'équivalent linéaire lorsque le rapport de la masse moléculaire du squelette à la masse totale tend vers l'unité.

Finalement, la droite $R_b = \frac{1}{2} R_l$ semble représenter le comportement du rayon de giration de nos PS en peigne lorsque le nombre desgreffons, ainsi que leurlongueur (absolue ou par rapport à leur espacement sur le squelette) sont assez grands. La proportionnalité de R_b à R_l, établie dans tous les cas, signifie d'autre part que la variation de R_b avec la masse moléculaire est analogue à celle de R_l avec M_w.

b) comparaison avec le squelette

Les rayons de giration des échantillons ramifiés peuvent également être comparée aux rayons de giration du squelette non greffé. Sur la Figure 14c , nous avons porté les rayons de giration des PS en peigne en fonction de la masse M_{wS} de leurs squelettes respectifs, pour des solutions dans le benzène. Les valeurs de R_l relatives aux produits linéaires figurent sur ce même diagramme.

On note que R_b est dans tous les cas supérieur à R_S et qu'ilen est d'autant plus éloigné que le rapport r de la longueur des greffons à leur espacement est plus grand. Il en est de même en solvant θ. Ce résultat était prévisible à partir du précédent, car $R_b \sim R_l \sim R_S \cdot (1 + r)^a$, a étant égal à 0,5

au point θet à 0,595 dans le benzène. L'écart semble cependant un peu moins grand que prévu.

c) comparaison avec les dimensions théoriques en milieu solvant θ

Pour chacun de nos échantillons, caractérisé par ses paramètres structuraux, nous avons calculé le rayon de giration théorique au point θ, selon la théorie d'OROFINO (cf. Tableau II). Les valeurs expérimentales de $R_{b,\theta}$ sont toujours nettement plus élevées que les valeurs calculées. L'écart observé est trop important (de 30 à 60 %) pour qu'il puisse être imputé à la polydispersité. D'après la théorie d'OROFINO, le rayon de giration d'une molécule de polymère en peigne est d'autant plus proche de celui du squelette que le nombre de greffons p est plus grand et que le rapport r de la longueur des greffons à leur espacement est plus petit, autrement dit lorsque le squelette porte une inifinité de greffons infiniment courts. Ce résultat évident apparaît sur la forme simplifiée de l'expression donnant le rayon de giration théorique en fonction des paramètres structuraux soit :

$$\overline{R^2}_{b,\theta} = \overline{R^2}_{S,\theta} \left(1 + \frac{3}{p} \cdot \frac{r^2}{r+1}\right)$$

Ceci est qualitativement vérifié par l'expérience (Figure 14c), mais le rayon de giration des PS en peigne demeure toujours supérieur à la valeur théorique correspondante. La formule d'OROFINO fait en effet intervenir le carré moyen du rayon de giration d'un greffon isolé, alors que pour les polymères en peigne il semble qu'il faille tenir compte de l'équivalent linéaire du rayon de giration de l'ensemble des greffons.

Fig. 15a

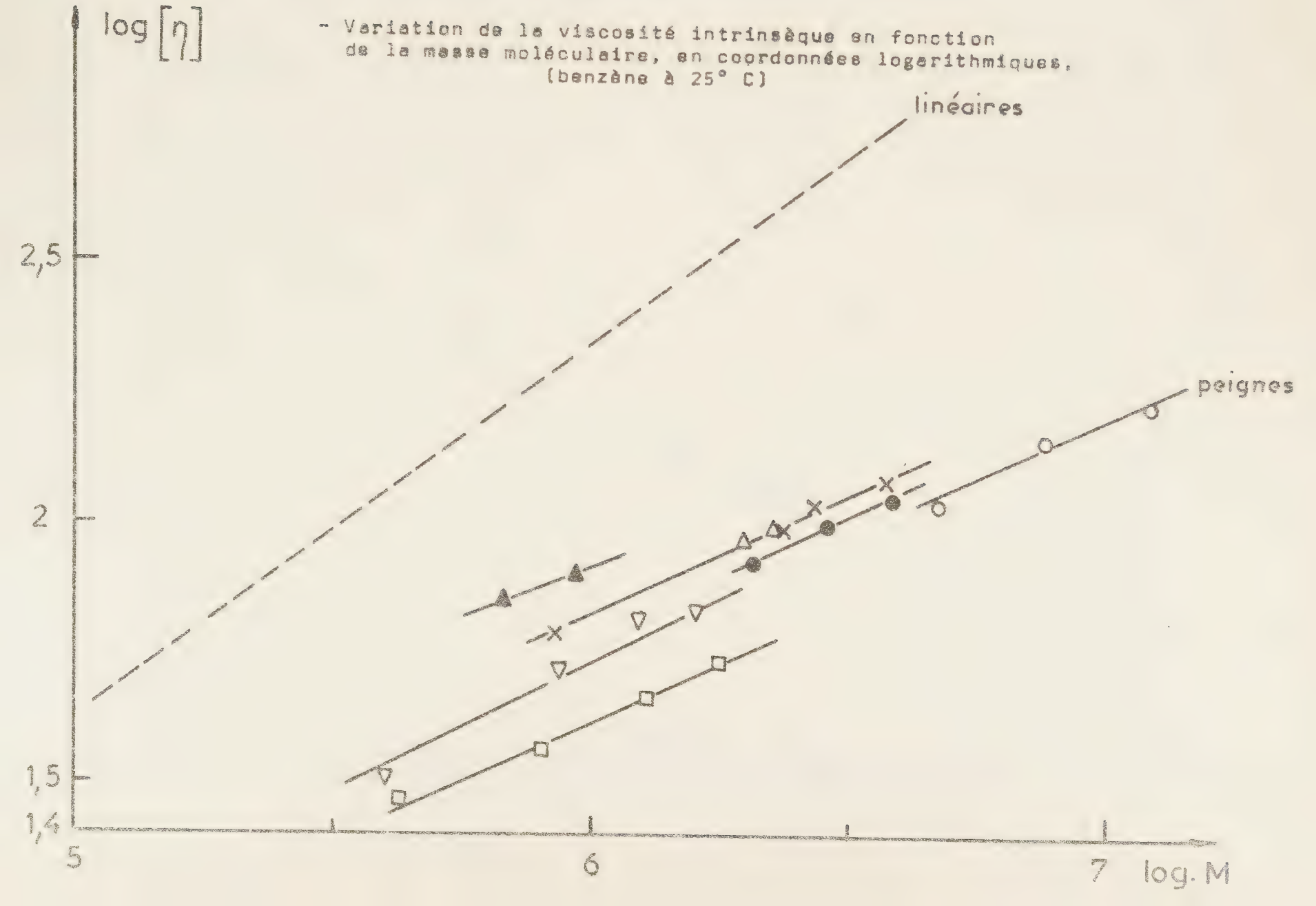
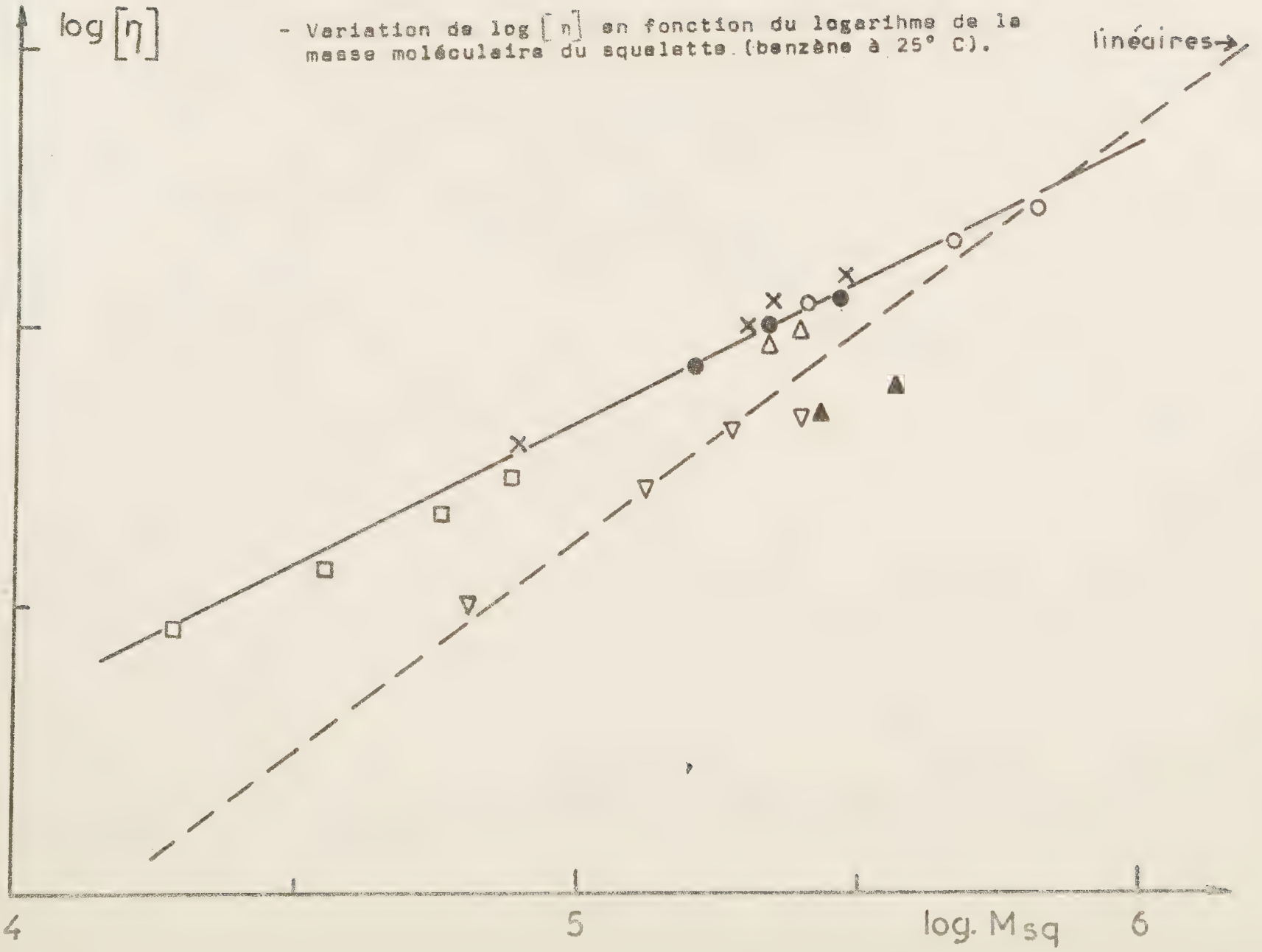

log [η]
- Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire, en coordonnées logarithmiques. (benzène à 25° C)
linéaires
peignes
2,5
2
1,5
1,4
5
6
7
log. M

Fig. 15b


log [η]
- Variation de log [η] en fonction du logarithme de la masse moléculaire du squelette (benzène à 25° C).
linéaires
2
1
4
5
log. Msq
6

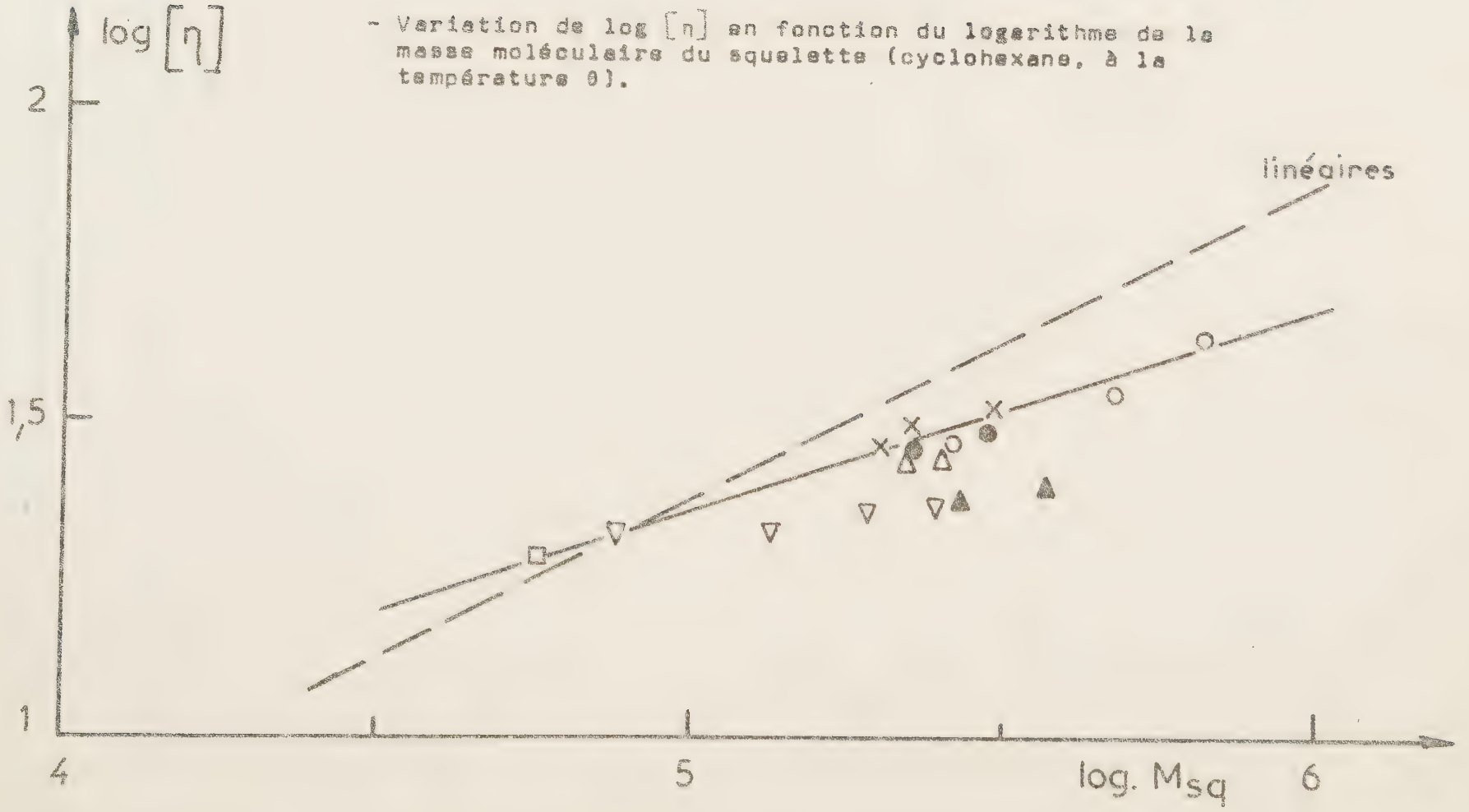
Les mêmes commentaires peuvent être énoncés au sujet des valeurs théoriques et expérimentales des rapports g du rayon de giration d'une molécule en peigne à celui de son homologue linéaire de même masse, et qui figurent sur le Tableau IV. A nos résultats nous avons ajouté deux résultats de BERRY [31] relatifs à des PS en peigne dans lesquels les greffons sont plus espacés. Dans tous les cas, sans exception, les valeurs expérimentales de g sont plus grandes que les valeurs théoriques correspondantes.

Récemment OROFINO [65] a proposé d'ajuster la valeur de la constante de proportionnalité entre rayon de giration et masse moléculaire, et de tenir compte du comportement non gaussien des chaînes pour arriver à faire coïncider les valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales. Ce procédé nous paraissant assez arbitraire, nous n'avons pas cru devoir l'utiliser.

3) Viscosités intrinsèques des polymères en peigne

Nous avons représenté, en cocrdonnées logarithmiques, la variation de $[\eta]_b$ dans le benzène, en fonction de la masse moléculaire totale (Figure 15a) et de la masse du squelette (Figure 15b). Si on compare ces deux diagrammes, on constate que la viscosité intrinsèque d'un polymère ramifié dépend essentiellement de la longueur du squelette. En effet, si on se réfère à la masse de l'ensemble de la molécule, les points relatifs à des échantillons différents sont dispersés, mais ils se placent approximativement sur une même droite lorsqu'on les relie à la masse moléculaire du squelette de la molécule. Les deux produits à greffons courts font exception car leurs viscosités sont bien plus proches de celles du squelette. Le comportement viscosimétrique en solvant θ est analogue (Figure 15c).

Fig. 15 c



- Variation de log [η] en fonction du logarithme de la masse moléculaire du squelette (cyclohexane, à la température θ).

Tableau IV - Comparaison des dimensions des polystyrènes en peigne avec celles relatives à leurs équivalents linéaires

N°	$M_w . 10^{-6}$	r	$g_{\theta\ th.}$	g_θ	g'_θ	m	$g_{C_6H_6}$	$g'_{C_6H_6}$
1456 f_1	0,925	1,4			0,34		0,605	0,376
f_2	0,670				0,333		0,640	0,424
1457 f_1	1,59		0,165	0,328	0,244	1,26	0,348	0,215
f_2	1,22	5,5	0,168	0,330	0,271	1,18	0,378	0,252
f_3	0,85				0,297		0,350	0,256
1393 f_1	1,76				0,208		0,232	0,157
f_2	1,28	21,5			0,221		0,246	0,172
1427 f_1	3,82		0,0948	0,222	0,205	1,055	0,256	0,189
f_2	2,80	11	0,0989	0,202	0,224	0,94	0,268	0,212
f_3	2,05						0,263	0,224
1591 f_1	2,27		0,135	0,254	0,243	1,034	0,250	0,240
f_2	1,98	7,7			0,257		0,251	0,252
1406 f_1	11,7		0,0648	0,216	0,170	1,155	0,240	0,123
f_2	7,5	15,9	0,0879	0,210	0,1705	1,13	0,251	0,147
f_3	4,63		0,0732	0,193	0,177	1,05	0,224	0,158
1428 f_1	3,70		0,113	0,178	0,231	0,85	0,234	0,206
f_2	2,70	10,5	0,123	0,185	0,252	0,82	0,246	0,235
f_3	2,34				0,250		0,241	0,235
f_4	0,844							0,307

Résultats de Berry

N°	$M_w . 10^{-6}$	$M_G . 10^{-4}$	p	r	$g_{\theta th.}$	g_θ	g'	m
A-53 2	2,37	4,6	24	0,85	0,56	0,75	0,73	1,05
A-68 4	3,95	12	22	2	0,39	0,61	0,60	1,03

Comme pour les rayons de giration les lois de viscosités des échantillons comportant les greffons les plus longs et les plus nombreux, peuvent être représentées par les deux droites d'équation :

$$[\eta]_b = 0,223 \; M_{wS}^{0,495} \qquad \text{dans le benzène (25°C)}$$

$$[\eta]_{b,\theta} = 0,522 \; M_{wS}^{0,33} \qquad \text{dans le cyclohexane (}\theta\text{)}$$

La combinaison de ces relations avec celles qui donnent $[\eta]_S$ en fonction de M_{wS} (voir page 60) conduit à :

$$[\eta]_b \sim [\eta]_S^{0,67} \qquad \text{dans le benzène}$$

$$[\eta]_{b,\theta} \sim [\eta]_{S,\theta}^{0,66} \qquad \text{dans le cyclohexane}$$

On peut donc dire que, dans les cas étudiés, la viscosité intrinsèque d'un PS en peigne est approximativement proportionnelle à la puissance 2/3 de la viscosité intrinsèque de son squelette, quelle que soit la qualité thermodynamique du solvant.

4) Relation entre la viscosité intrinsèque et le rayon de giration (solvant θ)

On ne peut pas relier les grandeurs g et g', caractérisant les rayons de giration et les viscosités intrinsèques de molécules ramifiées par rapport à celles de leurs équivalents linéaires de même masse moléculaire, par une relation du type $g'_\theta = g^m_\theta$.

Les valeurs de m sont indiquées sur le Tableau IV ($m = \frac{\log g'}{\log g}$). Pour chaque fraction de PS en peigne, on obtient une valeur différente de m; ces valeurs sont cependant toutes comprises entre 0,8 et 1,3. Mais, comme l'erreur sur m est

Tableau V - Facteurs d'expansion en bon solvant (C_6H_6)

N°	α_b	$\alpha^3_{\eta\, b}$	u^*	u^{**} à partir des mesures dans le cyclohexane	α_1	$\alpha^3_{\eta\, 1}$
1456 f_1		3,26				2,95
f_2		3,01				2,74
1457 f_1	1,68	2,95	2,08	2,20	1,63	3,33
f_2	1,70	2,94	2,03		1,59	3,15
f_3		2,49				2,89
1393 f_1		2,61				3,45
f_2		2,46				3,16
1427 f_1	1,895	3,79	2,08	2,05	1,77	4,11
f_2	1,975	3,63	1,90		1,715	3,82
1591 f_1	1,675	3,64	2,5	2,35	1,685	3,63
f_2		3,45			1,66	3,51
1406 f_1	2,08	3,93	1,87		1,975	5,42
f_2	2,07	4,12	1,95	1,90	1,885	4,78
f_3	1,94	3,84	2,02	1,98	1,80	4,31
1428 f_1	2,02	3,67	1,85	1,90	1,76	4,11
f_2	1,98	3,535	1,85		1,715	3,79
f_3		3,45				3,66

* : déterminées par comparaison des valeurs de $\alpha^3_{\eta 1}$ et α_b

** : " à partir des droites exprimant la variation de $[\eta]$ avec R, pour différentes températures, dans le cyclohexane (Figure 16)

importante, et que la polydispersité n'est pas identique d'une fraction à l'autre, on ne peut pas tirer de conclusion définitive des valeurs obtenues. Toutefois, si on considère les fractions issues d'un échantillon donné (r et M_G constants) m diminue lorsque la longueur du squelette, et de ce fait le nombre des greffons, décroîssent. D'autre part une augmentation de la longueur du greffon semble entraîner une diminution de m. Ce résultat est conforme aux prévisions de BERRY[31] : m tendrait vers 1,5 pour des polymères en peigne à greffons nombreux et très courts, et vers 0,5 lorsque la structure du polymère en peigne se rapproche de celle d'un polymère en étoile. En fait, il ne semble pas qu'on puisse admettre une valeur constante de m pour un type de polymère ramifié.

C -Etude du facteur d'expansion des polymères en"peigne"

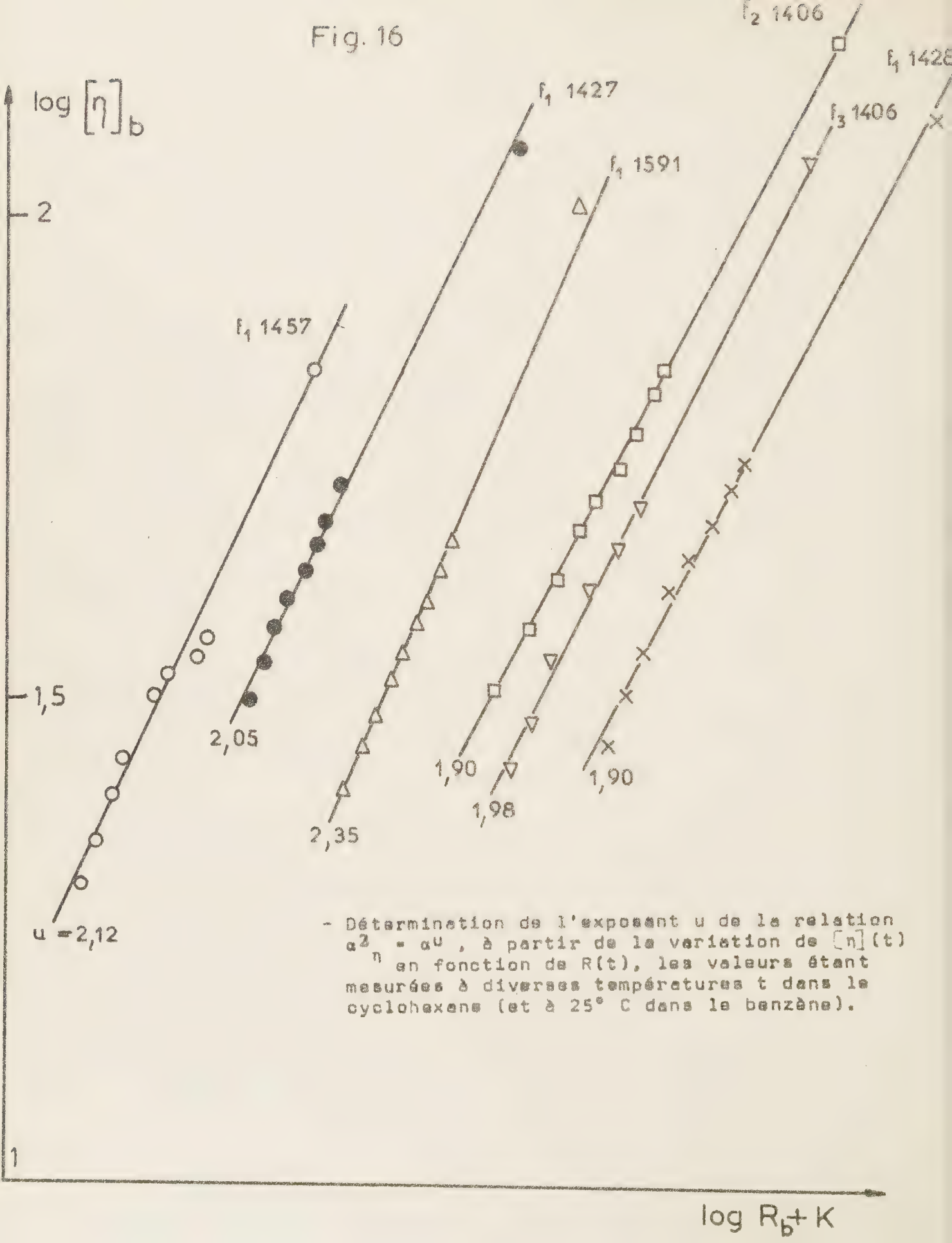
1) relation entre $\alpha_{\eta b}$ et α_b-

Par analogie avec les polymères linéaires, on admet une relation du type $\alpha^3_{\eta b} = \alpha^u_b$ pour les polymères ramifiés. Pour déterminer l'exposant u - qui est de l'ordre de 2,5 pour les polymères linéaires - on peut :

- soit comparer directement les valeurs du rayon de giration et de la viscosité intrinsèque en milieu bon solvant à celles mesurées dans les conditions θ.
- soit étudier la variation thermique de $\overline{R^2}_b$ et de $[\eta]_b$ de ces mêmes polymères, en milieu cyclohexane, en prenant pour valeurs de référence celles observées à la température θ_b.

La deuxième méthode est préférable, car elle permet de travailler dans un domaine qu'il est possible d'exploiter théoriquement, les valeurs de α demeurant voisines de 1.

Fig. 16



- Détermination de l'exposant u de la relation $\alpha^2_\eta = \alpha^u$, à partir de la variation de $[\eta](t)$ en fonction de R(t), les valeurs étant mesurées à diverses températures t dans le cyclohexane (et à 25° C dans le benzène).

Les valeurs des facteurs d'expansion viscosimétrique $\alpha^3_{\eta b}$ et du rayon de giration α_b des PS en "peigne" dans le benzène, ainsi que les valeurs correspondantes de u, sont présentées sur le Tableau V.

Les valeurs expérimentales du rayon de giration et de la viscosité intrinsèque dans le cyclohexane en fonction de la température figurent sur le Tableau VI. Pour chaque fraction de PS en peigne, nous avons représenté, en coordonnées logarithmiques, la variation de $[\eta]_b$ en fonction de R_b, la température étant le paramètre implicite. Les valeurs moyennes de u, indiquées dans le Tableau V, sont égales pour chaque fraction, à la pente des droites ainsi obtenues (Figure 16). On constate que les points relatifs aux mesures effectuées dans le benzène se placent de façon très satisfaisante sur les droites correspondantes , ce qui implique que la relation $\alpha^3_{\eta b} = \alpha^u_b$ demeure utilisable même pour des facteurs d'expansion relativement élevés.

Pour toutes les fractions étudiées sauf une (fraction f_1 1591) les valeurs obtenues de u sont plus proches de 2 que de 2,5 , valeur admise pour les polymères linéaires. L'accroissement du rayon de giration par rapport à celui du rayon hydrodynamique semble donc plus important pour les "peignes" que pour les polymères linéaires [58]. L'existence du cas particulier du produit f_1 1591 laisse toutefois subsister un doute sur ce résultat : ce produit ne se distingue des autres que par un nombre de motifs MMA restants extrêmement faible, mais ceci ne peut pas expliquer la différence de comportement.

2) étude du facteur d'expansion α au voisinage du point θ

Nous avons vu dans la partie théorique, page 49 que, lorsque le paramètre Z, qui caractérise les interactions

Tableau VI - Influence de la température sur la viscosité intrinsèque et le rayon de giration, dans le cyclohexane

N°	T°	R	$A_2 \cdot 10^5$	T°	$[\eta]$
1457 f_1	20,5	238		21	20,8
	24,6	251	0	23	21,5
	30,5	264	1,67	28	26,5
	37,2	284	2,25	30	26,8
	44	300	2,7	33	30,1
	52,4	311	4,14	38	31,8
				43	34,4
				48	35,9
1457 f_2				23	21
				28	22,8
				30,6	25,7
				35,3	28,2
				40,3	30,9
1393 f_1				25,2	20
				27,1	20,4
				29,9	21,8
				34,2	24
				29,1	25,6
1427 f_1	26,9	314	0	27,6	29,4
	32,8	344	0,87	28	32
	37,4	370	1,42	30,25	35
	44,1	388	2,12	34	39,4
	52	404	2,24	39,7	45,4
				47,9	51,9
1591 f_1	26,35	254	-0,38	25,9	25,5
	31,7	282	1,08	27,1	26,8
	37,7	302	1,34	29,55	29
	44,7	317	2,34	32	33
	52,4	332	2,9	33,9	35,2
				36,4	37,6
				40,1	39,1
				46,8	43,2
				50	46
1406 f_2				26,85	31,6
	27,2	408	0	29	36,4
	32,6	490	0,91	30,5	40,8
	37,1	530	1,55	33	47,1
	43,2	580	2,15	34,5	49,6
	48,8	605	2,77	37	53,5
				42	60
				48	68,4

Tableau VI (suite)

N°	T°	R	$A_2 \cdot 10^5$	T°	$[\eta]$
1406 f_3	28,9	330	0	26,55	26
	34,7	363	0,6	30,1	31,5
	41,3	404	1,05	32	34,6
	46,6	425	1,5	36,9	40,8
				42	45
				48	49,2
1428 f_1	27,5	264		27,7	26,5
	32,5	291		29,8	31,9
	36,15	305		33,4	37,5
	41,4	330		35,8	40,2
	48,7	360		39,2	43,3
				42,5	46,7
				46	50,9

PS linéaire : M_w = 1 950 000

T°	R	$A_2 \cdot 10^5$	T°	$[\eta]$
34,7	455	0	35,5	119
40,9	500	2,63	40,9	135
46,5	528	6,24	46,1	150
51,15	542	6,25	51,5	166
56,1	556	7,7		

à longue distance, n'est pas trop élevé, le facteur d'expansion de la molécule peut se mettre sous la forme d'un développement limité :

$$\alpha^2 = 1 + a_1 Z + ...$$

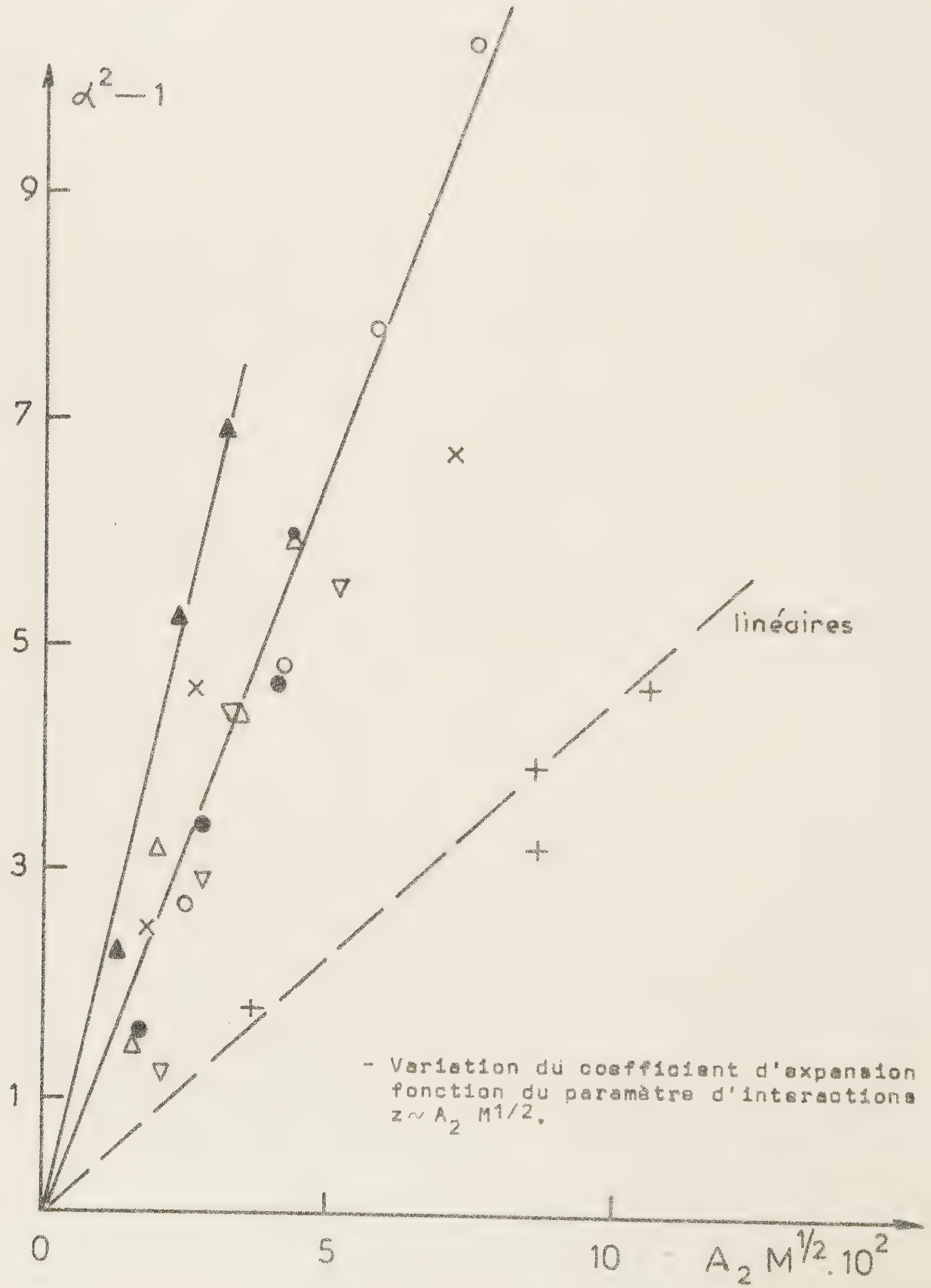
dans lequel on peut négliger les termes d'ordre supérieur. Le coefficient a_1, qui exprime l'influence des interactions à longue distance sur l'expansion de la molécule, peut donc être déterminé graphiquement si l'on porte $\alpha^2 - 1$ en fonction de Z. Les valeurs de α^2_b découlent de la variation des rayons de giration en fonction de la température dans le cyclohexane (Tableau VI). Pour accéder au paramètre Z_b on effectue les mesures correspondantes du deuxième coefficient du viriel A_{2b}. En effet, lorsque Z est assez petit, la relation suivante peut être appliquée, à condition que la conformation moléculaire ne soit pas fondamentalement modifiée par l'expansion :

$$\alpha^2_b - 1 = a_{1b} \frac{1}{\mathcal{N} 4\pi^{3/2}} \left(\frac{\overline{R^2}_{1,\theta}}{M} \right)^{-3/2} A_{2b} M^{1/2}$$

$\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro. La quantité $\frac{\overline{R^2}_{1,\theta}}{M}$ représente les dimensions non perturbées du polymère linéaire, rapportées à l'unité de masse. Cette grandeur est indépendante du solvant et caractérise la "rigidité" de la chaîne.

La variation de $\alpha^2_b - 1$ en fonction de $A_{2b} M^{1/2}$ est représentée sur la Figure 17. A titre de comparaison, nous avons également fait figurer la droite relative au PS linéaire, droite que nous avons déterminée à l'aide de quelques mesures de $\overline{R^2}_1$ et de A_{21} dans le cyclohexane au-desus de 35°C pour un

Fig. 17



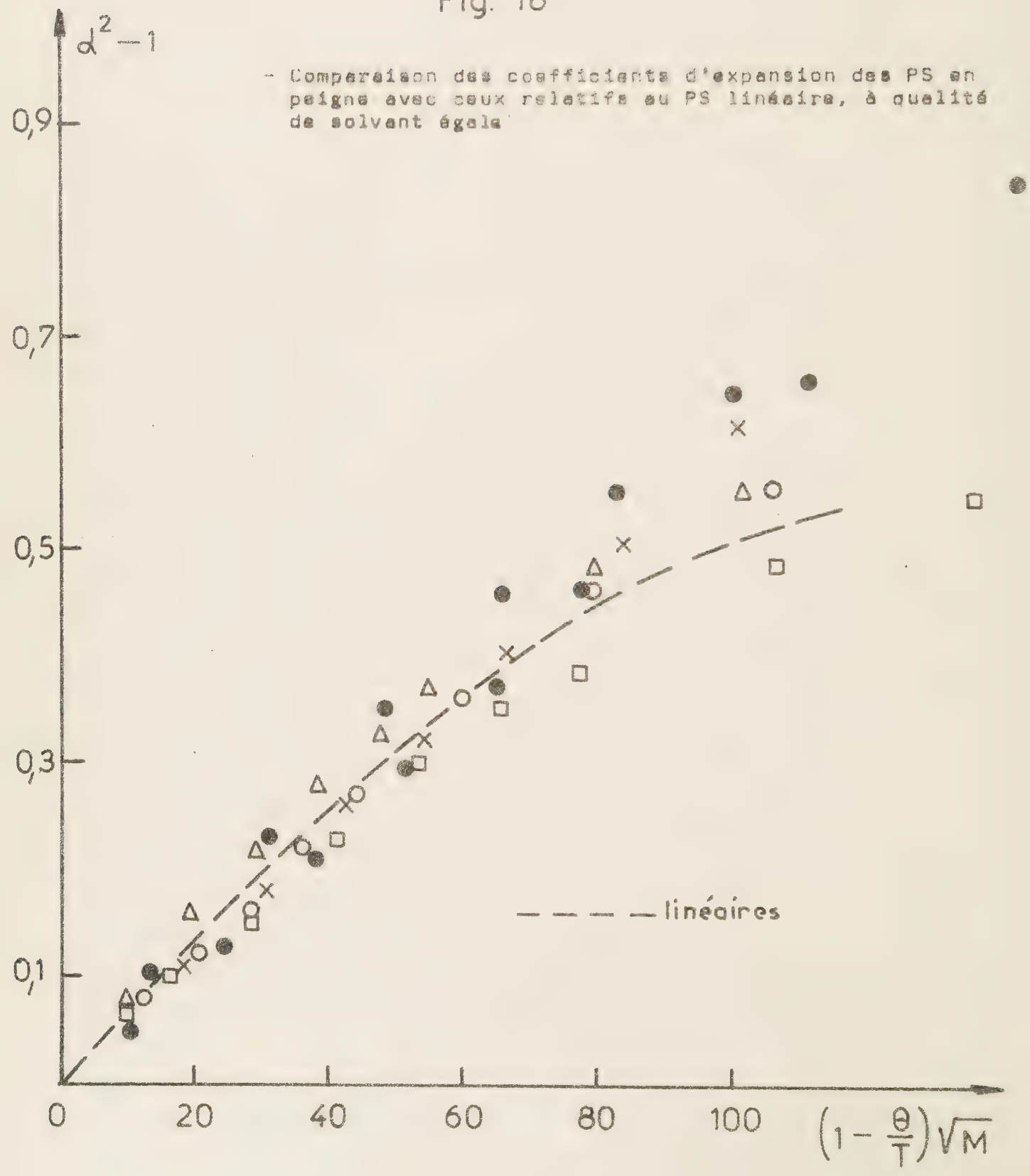
- Variation du coefficient d'expansion α^2 en fonction du paramètre d'interactions $z \sim A_2 M^{1/2}$.

échantillon dont la masse moléculaire était de $1{,}95 \cdot 10^6$ (Tableau VI) : les résultats sont en accord avec ceux de BERRY [31].

Chacune des droites obtenues est relative à une fraction donnée, et représente l'expansion des molécules en fonction du deuxième coefficient du viriel. Les valeurs de α^2 ainsi que celles de A_2 résultent de mesures de diffusion de la lumière, effectuées à diverses températures. L'origine est un point expérimental (au point θ, $\alpha^2 = 1$, $A_2 = 0$). La pente de la droite permet de calculer a_1. On peut constater que a_1 est beaucoup plus grand pour le PS en peigne que pour le PS linéaire (de 3 à 5 fois). Ce résultat est conforme à celui obtenu par BERRY pour des PS en peigne à greffons peu nombreux et il est en accord avec les prévisions théoriques [37], les dimensions d'une molécule de PS en peigne augmentent beaucoup plus rapidement que celles d'un PS linéaire. La faible précision sur les valeurs mesurées de A_{2b} ne permet pas de tirer de conclusions plus précises de ce diagramme, ni d'étudier en détail l'influence du nombre de greffons, ou du rapport r, sur le paramètre a_{1b}. Toutefois, si on compare nos résultats à ceux de BERRY, il semble que le nombre p de greffons ne joue pas un rôle très important : quoique p passe de 25 dans le cas de BERRY à plus de 200 ici, et cela pour des valeurs de r également plus grandes (ce qui devrait accentuer la différence), la pente des droites représentant $\alpha^2_b - 1$ en fonction de $A_{2b} M^{1/2}$ est du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Il nous a également paru intéressant de comparer l'expansion des PS en "peigne" à celle des PS linéaires, non plus par rapport aux interactions réelles en jeu dans chaque type de structure (proportionnelles à $A_2 M^{1/2}$), mais par rapport

Fig. 18


$\alpha^2 - 1$
- Comparaison des coefficients d'expansion des PS en peigne avec ceux relatifs au PS linéaire, à qualité de solvant égale
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
0
20
40
60
80
100
$\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\sqrt{M}$
— — — — linéaires

aux interactions polymère-solvant observées pour le PS linéaire, c'est-à-dire en fonction de la quantité $(1 - \frac{\theta}{T})\ M^{1/2}$, ceci afin d'éliminer l'effet de la masse moléculaire.

Nous avons donc représenté (Figure 18) $\alpha^2 - 1$ en fonction de $(1 - \frac{\theta}{T})\ M^{1/2}$ pour les deux types de polymères, les valeurs de θ étant bien entendu différentes pour chaque type, de façon à ce qu'on ait toujours $\alpha^2 = 1$ lorsque $T = \theta$.

On voit qu'au voisinage du point θ les facteurs d'expansion, considérés de cette manière, sont pratiquement identiques pour les deux types de polymères, ce qui est assez inattendu.

Aux températures élevées, il semble que α^2_b devienne plus grand que α^2_l : ceci est confirmé par les résultats obtenus en bon solvant. Ainsi que la Figure 19a l'indique, les facteurs d'expansion α^2_b des PS en peigne, en solution dans le benzène cette fois, sont sensiblement plus grands que ceux des PS linéaires de même masse moléculaire (voir Tableau VI).

La contradiction entre les interprétations des diagrammes 17 ($\alpha^2 - 1$ en fonction de $A_2\ M^{1/2}$) et 18 ($\alpha^2 - 1$ en fonction de $(1 - \frac{\theta}{T})\ M^{1/2}$) n'est qu'apparente. En effet le deuxième coefficient du viriel A_2 est plus petit pour un PS ramifié que pour le PS linéaire de même masse moléculaire, à $(T - \theta)$ constant [59].

3) Expansion viscosimétrique α^3_η

Elle peut être étudiée à l'aide des courbes représentant la variation de $[\eta]_b$ dans le cyclohexane en fonction de la température (Figure 20). Nos courbes expérimentales mettent en évidence un changement de la pente $\frac{d[\eta]_b}{dT}$ au-dessus du point θ correspondant au PS linéaire (35° C);

Fig. 19 a

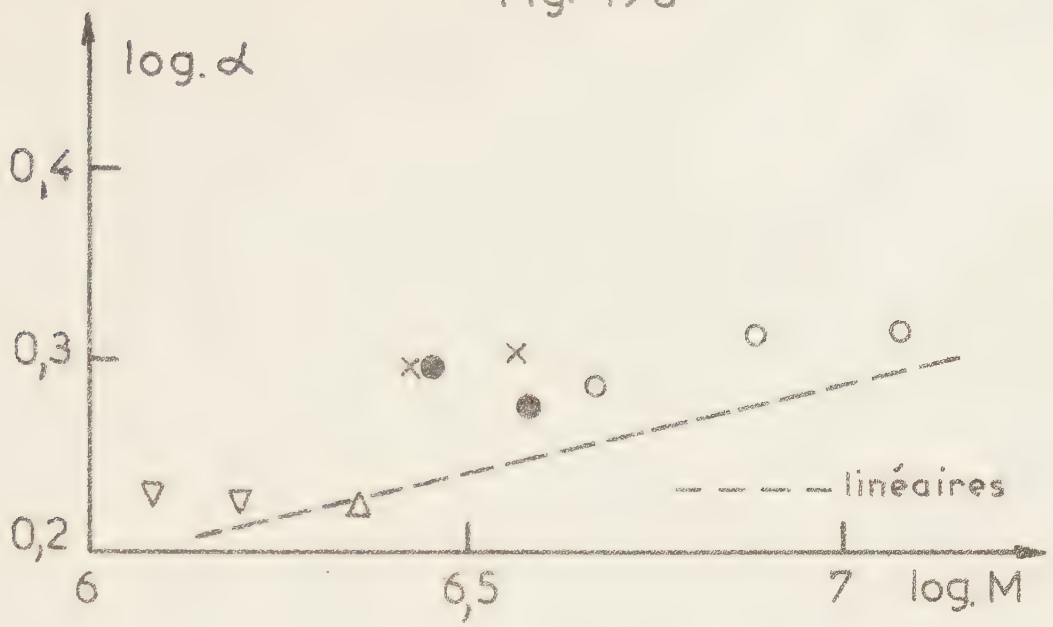
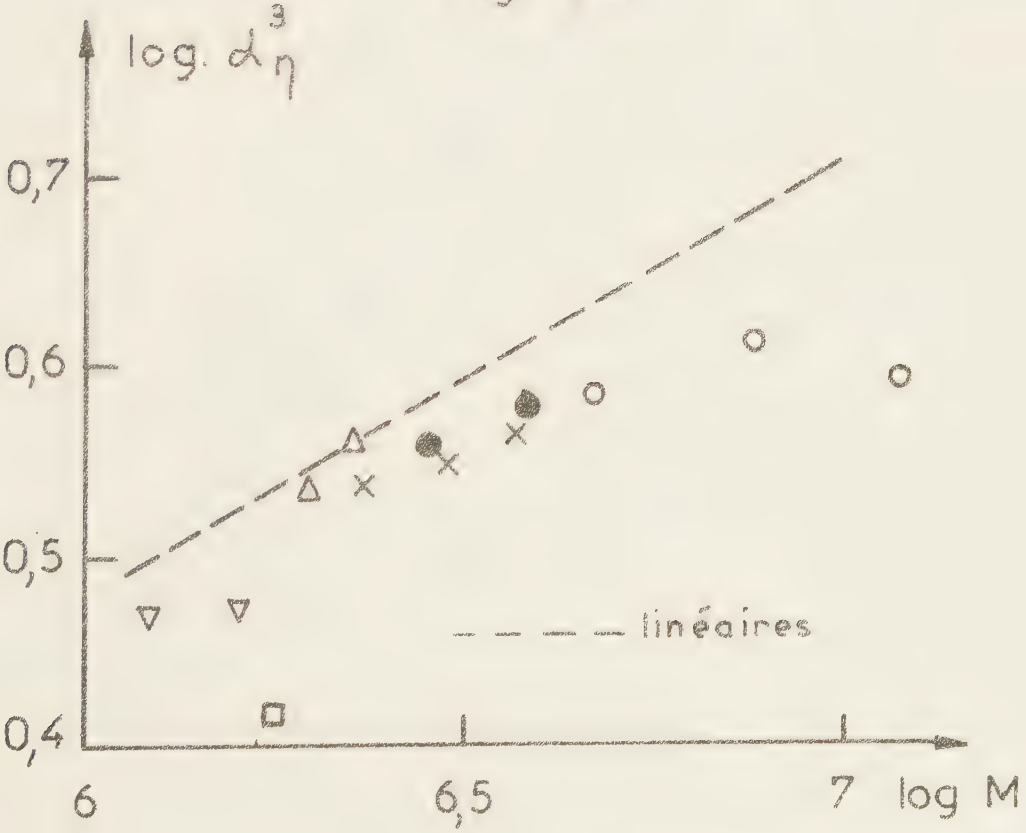
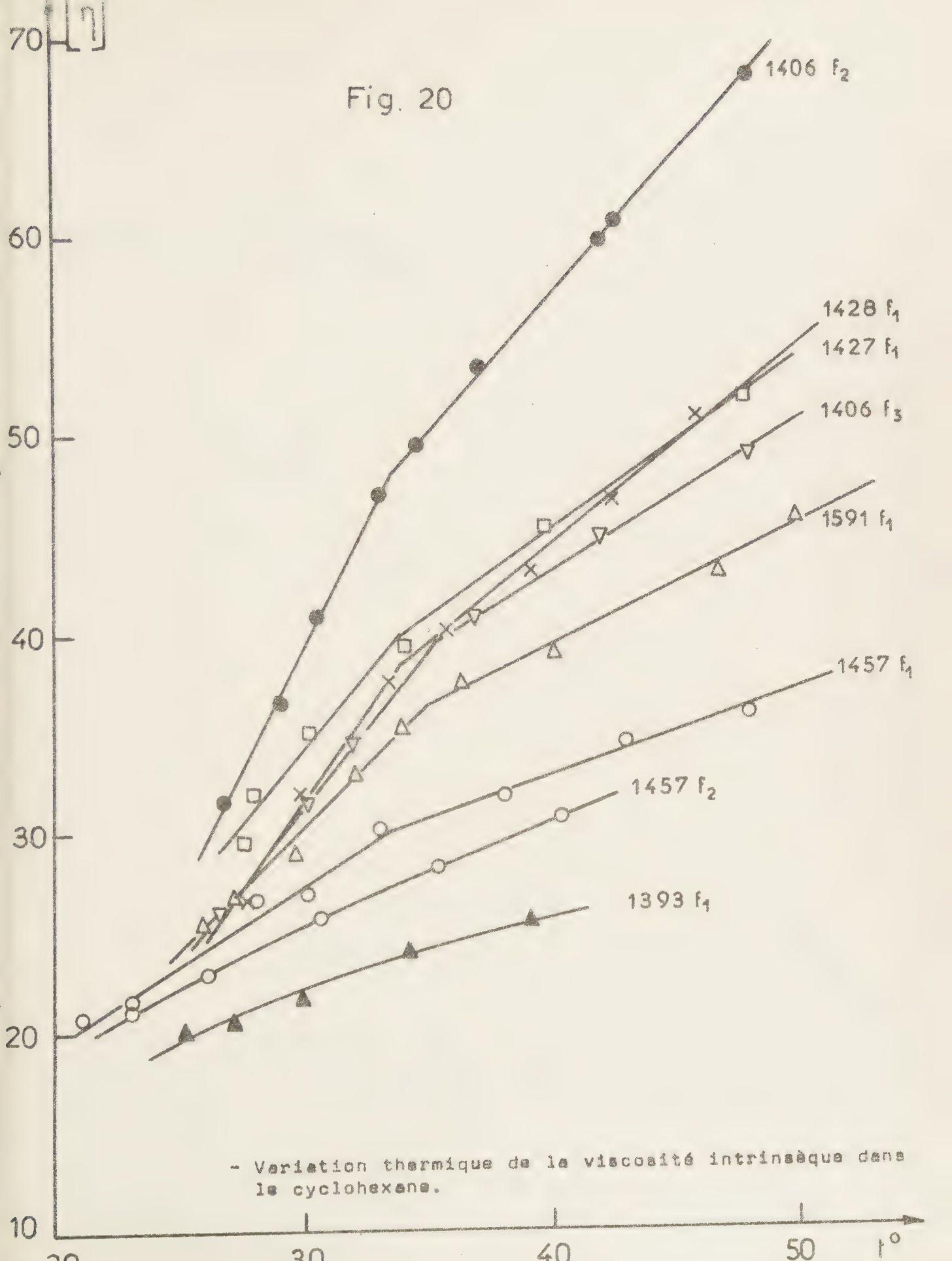


Fig. 19 b



- Variation des coefficients d'expansion géométrique (Fig.19 a) et viscosimétrique (Fig.19 b) des polymères linéaires et ramifiés, avec la masse moléculaire (benzène).

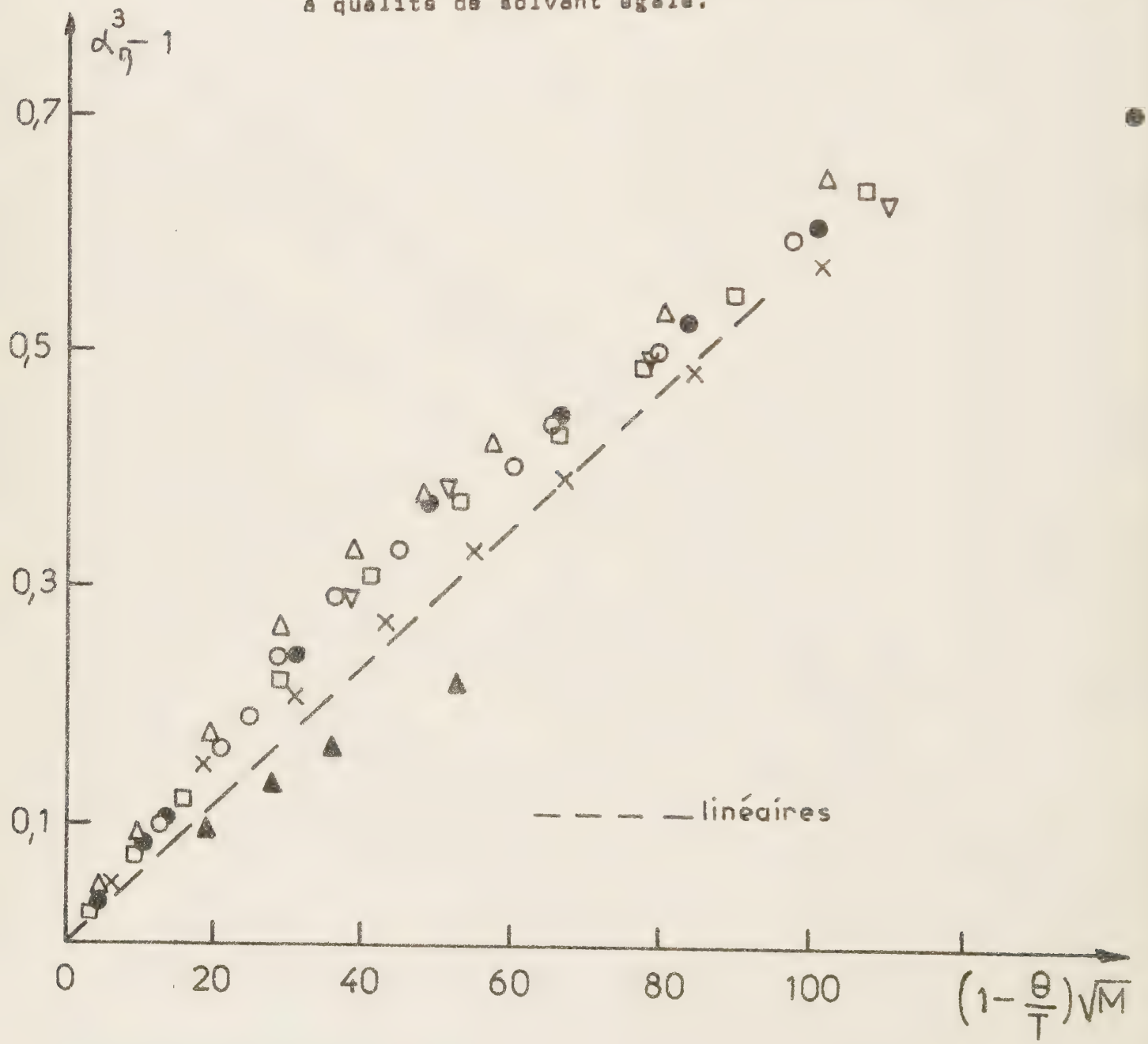
Fig. 20



- Variation thermique de la viscosité intrinsèque dans le cyclohexane.

Fig. 21

- Comparaison des coefficients d'expansion viscosimétrique des PS en peigne avec ceux relatifs au PS linéaire, à qualité de solvant égale.



ceci est particulièrement net pour les fractions dont les masses moléculaires sont suffisamment élevées pour que l'augmentation de $[\eta]_b$ en fonction de la température soit significative, mais demande à être vérifié pour un plus grand nombre d'échantillons.

La Figure 21 représente $\alpha^3_{\eta b} - 1$ en fonction de $(1 - \frac{\theta}{T})\sqrt{M}$: elle peut être mise en parallèle avec la Figure 18 représentant $\alpha^2 - 1$ en fonction du même paramètre. Au voisinage du point θ, $\alpha^3_{\eta b}$ augmente linéairement avec une pente légèrement supérieure à celle observée pour le PS linéaire, puis le "ralentissement" de l'expansion se traduit par une courbure. En bon solvant, le facteur d'expansion $\alpha^3_{\eta b}$ du PS en peigne est en général inférieur à $\alpha^3_{\eta l}$ du PS linéaire de même masse moléculaire (Figure 19b), alors que le facteur d'expansion α_b du rayon de giration est supérieur à α_l.

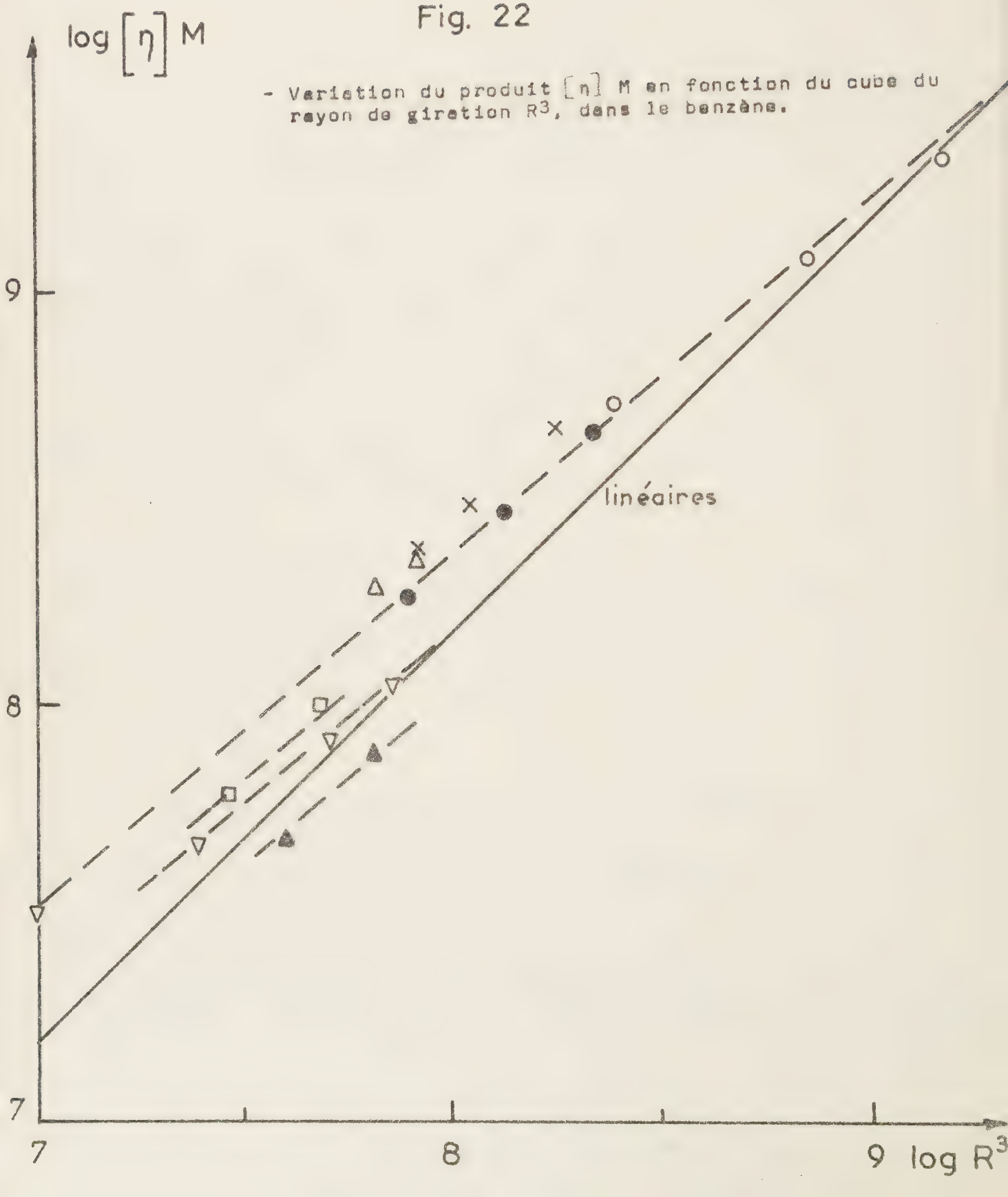
Notons que la représentation de $\alpha^3_{\eta b} - 1$ en fonction de $A_{2b} M^{1/2}$ conduit comme précédemment à un paramètre a_{1b} supérieur à a_{1l} relatif au PS linéaire, ce qui était attendu puisque $\alpha^3_{\eta b}$ est sensiblement égal à α^2_b pour la majeure partie de nos produits.

D - Etude du volume hydrodynamique des PS en peigne

1) Comparaison avec le volume géométrique

Pour un polymère linéaire, le volume hydrodynamique de la chaîne solvatée, mesuré par le produit $[\eta]M$, est proportionnel au volume géométrique (R^3). Cette proportionnalité est mise en évidence par la formule de FLORY : $[\eta]_l = 6^{3/2}\phi \frac{R^3_l}{M}$

Fig. 22


log [η] M
- Variation du produit [η] M en fonction du cube du rayon de giration R^3, dans le benzène.
linéaires
9
8
7
7
8
9 log R^3

Nous avons vu que cette équation ne peut être appliquée à nos échantillons ramifiés, étant donné l'absence d'une relation générale entre les paramètres g et g' (voir page 65). Aussi avons-nous étudié directement le produit $[\eta]_b M$ en fonction de R_b^3 pour nos échantillons de PS en peigne.

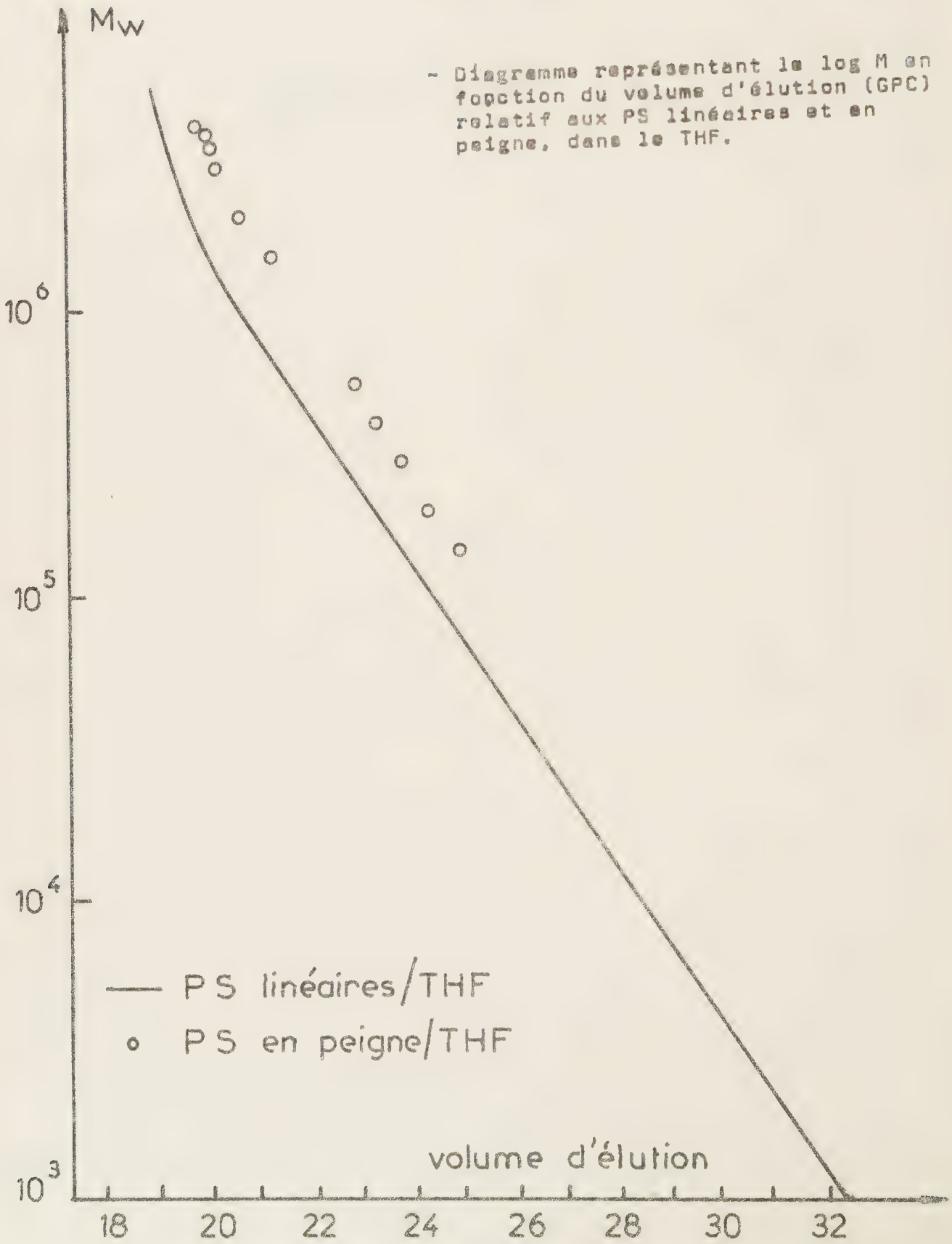
Pour cela, on peut se référer aux résultats concernant les rayons de giration et les viscosités de nos produits; R_b est proportionnel au rayon de giration du PS linéaire de même masse moléculaire, alors que $[\eta]_b$ dépend de la masse moléculaire du squelette. En particulier si l'on prend comme point de départ les deux droites (cf. pages 62 et 65), qui rendent compte de la plupart de nos résultats, on peut écrire :

$$[\eta]_b \sim [\eta]_S^{2/3} \sim [\eta]_l^{2/3} \sim \left(\frac{R_l^3}{M}\right)^{2/3} \sim \left(\frac{R_b^3}{M}\right)^{2/3}$$

pour chacune des séries de fractions, c'est-à-dire à r constant. Il en résulte que le produit $[\eta]_b M$ est proportionnel à $R_b^{2,67}$ dans le cyclohexane, compte tenu de la proportionnalité entre $R_{b,\theta}$ et $M^{1/2}$.

Pour le benzène, il faut tenir compte du facteur d'expansion : on trouve que $[\eta]_b M$ est proportionnel à $R_b^{2,55}$. Sur la Figure 22, nous avons représenté $[\eta]_b M$ en fonction de R_b^3 en coordonnées logarithmiques; nous y avons également porté les résultats relatifs à des PS linéaires (cf. équations page 60). Quoique les points expérimentaux soient peu nombreux, et que les différences de structure et de polydispersité rendent la comparaison difficile, une disparité se manifeste entre le PS ramifié et le PS linéaire : alors que, pour le PS linéaire, la pente de la droite est voisine de 1, les points relatifs à

Fig. 23a



- Diagramme représentant le log M en fonction du volume d'élution (GPC) relatif aux PS linéaires et en peigne, dans le THF.

chacune des séries homologues de PS en peigne (f et M_G constants) se placent sur des droites de pente inférieure, de l'ordre de 0,85, ce qui correspond aux résultats énoncés ci-dessus.

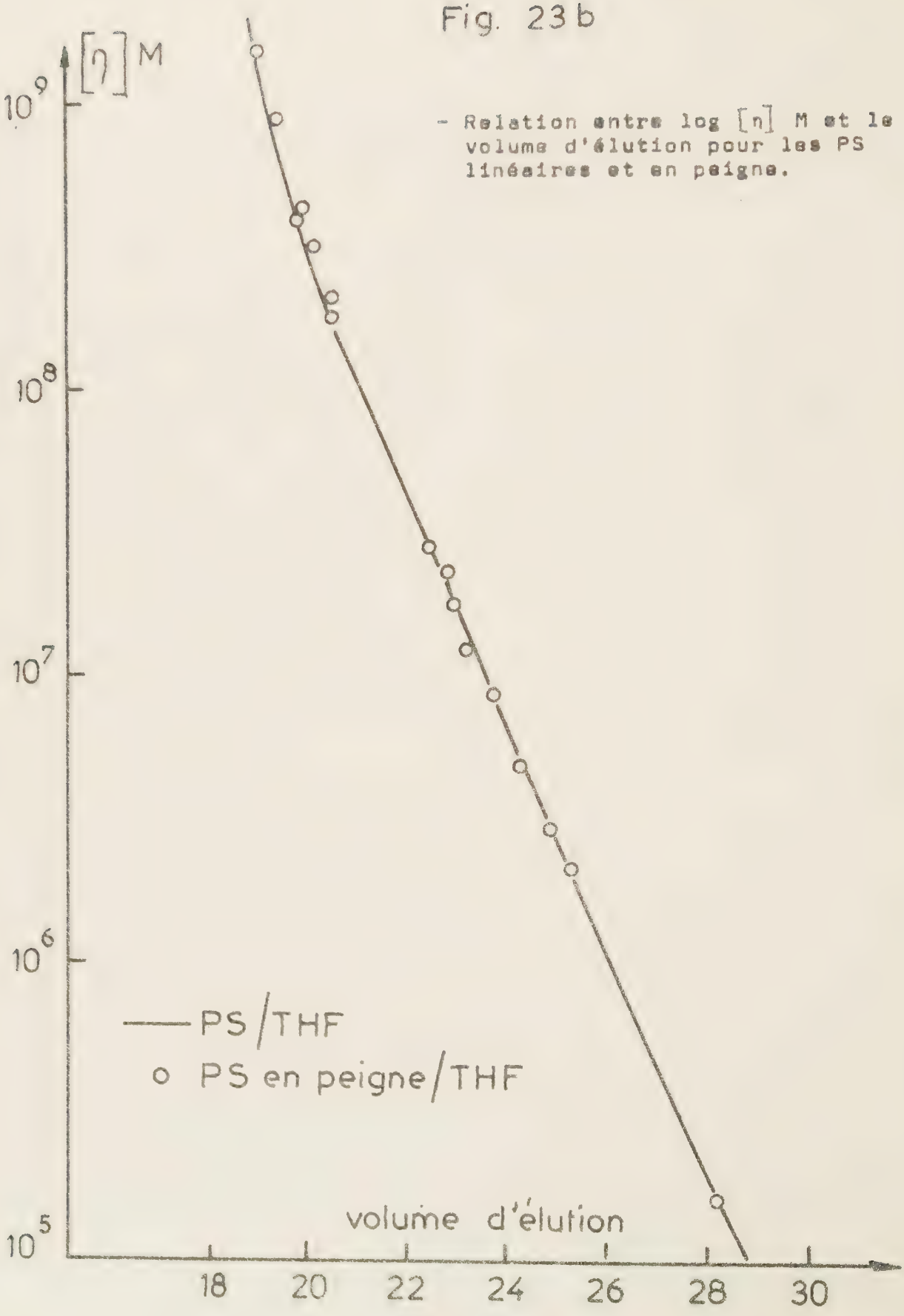
2) Etude chromatographique sur gel réticulé (GPC)

L'analyse des chromatogrammes de nos PS en peigne montre que les volumes d'élution de ces molécules sont intermédiaires entre ceux de leur squelette et ceux relatifs à des molécules de PS linéaire de même masse moléculaire. La courbe d'étalonnage représentant le logarithme de la masse moléculaire en fonction du volume d'élution - établie pour des PS linéaires- ne convient donc pas pour la détermination des masses moléculaires de PS en peigne (Figure 23a). L'hypothèse selon laquelle les volumes d'élution sont liés à la longueur totale de la chaîne polymérique étirée, est dépourvue de signification physique pour des molécules ramifiées. Elle est d'ailleurs également à rejeter dans le cas de polymères linéaires, car une configuration totalement étendue d'une molécule en chaîne est hautement improbable [60,26].

On pouvait supposer que la durée de rétention des molécules à travers les pores des colonnes de gel réticulé était lié à l'encombrement de la chaîne statistique en solution dans les conditions de l'expérience. En effet, la représentation semi-logarithmique du produit $[\eta] M$ en fonction du volume d'élution, conduit à une courbe d'étalonnage utilisable à la fois pour les PS linéaires et les PS ramifiés (Figure 23b) : tous les points se placent sur une même courbe. Les molécules sont retenues d'autant plus longtemps que leur volume est plus petit - le même résultat a été obtenu pour des PS en étoile par J.G. ZILLIOX [26] - . Il en résulte que l'analyse d'un chromatogramme de GPC pour un PS en peigne polydispersé demande une

Fig. 23 b

- Relation entre log [η] M et le volume d'élution pour les PS linéaires et en peigne.



certaine circonspection : d'une part un PS de masse moléculaire élevée mais très ramifié peut être élué en même temps qu'un PS linéaire de masse plus faible, d'autre part la polydispersité de l'échantillon ramifié ne peut être évaluée à partir de son chromatogramme.

Il restait à savoir si le critère de séparation chromatographique est le volume géométrique de la chaîne (proportionnel au cube du rayon de giration de la molécule dans le solvant considéré, ici le THF) ou le volume hydrodynamique de la particule en écoulement (mesuré par le produit $[\eta]\ M$) [61]. DAns le cas des polymères linéaires, la correspondance établie par FLORY entre ces deux quantités ne permet pas de répondre à la question. Par contre l'étude précédente du produit $[\eta]_b\ M$ en fonction de R^3_b pour les PS en peigne doit permettre de trancher cette question.

Remarque : Les valeurs de $[\eta]$ et de $\overline{R^2}$ trouvées pour des PS linéaires ou ramifiés dans le benzène et dans le THF sont très voisines dans le domaine de masse moléculaire considéré, aussi n'avons-nous pas jugé utile de les mesurer une deuxième fois dans le THF.

On arrive aux deux conclusions suivantes :

1) le volume hydrodynamique de la molécule de PS en peigne n'est pas proportionnel au cube de son rayon de giration comme c'est le cas pour le PS linéaire. L'exposant est ici inférieur à 3, (de l'ordre de 2,6).

2) le paramètre fondamental de la séparation chromatographique par GPC semble donc être le volume hydrodynamique de la molécule, pour autant que l'on puisse en juger à partir de diagrammes en coordonnées semi-logarithmiques.

III - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Rappelons que les échantillons de PS en peigne que nous avons étudiés sont constitués d'un squelette comprenant x motifs monomères, sur lequel p greffons de longueur identique (y motifs par greffon) ont été fixés, l'intervalle séparant, en moyenne, deux greffons successifs sur la chaîne principale étant $f = \frac{x}{p}$. Les paramètres de structure utilisés sont, outre x et p, le rapport r de la longueur des greffons à leur espacement ($r = \frac{y}{f}$).

Nos échantillons sont caractérisés par un greffage serré, c'est-à-dire par des valeurs élevées de p et de 1/f.

Les propriétés très générales qui caractérisent la présence de ramifications dans une molécule de polymère se retrouvent pour les PS en peigne que nous avons préparés. Leurs viscosités et leurs rayons de giration sont bien inférieurs aux valeurs correspondantes des PS linéaires de même masse moléculaire, en milieu solvant θ comme dans de bons solvants. D'autre part le paramètre d'expansion a_1, qui traduit l'effet des interactions à longue distance sur l'expansion de la macromolécule, est plus grand pour le PS en peigne que pour le PS linéaire. Ce résultat est en accord avec la théorie d'OROFINO et indique clairement que par ce genre de mesures on peut mettre en évidence la structure encombrée d'un polymère ramifié.

Dès que l'on veut pousser plus loin la confrontation entre théorie et expérience, on s'aperçoit qu'il est impossible d'obtenir un accord satisfaisant. Ceci est sûrement lié à la structure compacte de nos échantillons, c'est-à-dire à la densité élevée en segments à l'intérieur de la pelote.

Nous allons donc essayer de voir si cette explication permet de rendre compte de nos résultats.

1) Considérations sur la densité des segments dans les molécules linéaires et ramifiées au point θ

Pour un polymère linéaire, la densité au centre de gravité de la pelote gaussienne est donnée par l'expression approchée :

$$\rho_{max} = n\left(\frac{3}{2\pi\ \overline{R^2}}\right)^{3/2} \qquad \text{(éq.1') page 43}$$

$\overline{R^2}$ étant le carré moyen du rayon de giration de la molécule en chaîne et n le nombre de segments qui la constituent.

Nous avons appliqué cette même expression au calcul de la densité maximum des segments dans une molécule ramifiée à structure en peigne, ce qui implique que la présence de ramifications ne modifie pas exagérément les conformations du squelette linéaire. Ceci est évidemment une hypothèse.

Pour déterminer ρ_{max} selon l'expression (1'), il faut connaître le rayon de giration de la particule. Nous avons tout d'abord utilisé les valeurs de $\overline{R^2}_{th}$ calculées à partir des éléments structuraux selon la formule d'OROFINO (cf. page 46 éq. 3')). Les valeurs obtenues de ρ_{max} théorique , exprimées en g par 100 cm^3 sont portées au Tableau VII. Elles sont comparées aux densités maximum en segments relatives au PS linéaire de même masse moléculaire d'une part, et au squelette linéaire isolé d'autre part. Nous y avons également fait figurer, pour chaque échantillon, la masse moléculaire du PS linéaire dont la densité maximum en segments serait identique

Tableau VII - Densités maximum en segments (en g/100 cm^3)

N°	M_w	ρ max. théor. (g/100 cm^3)	M_w PS linéaire correspondant à ρ théor.	ρ max.équiv. linéaire	ρ max. squelet.	ρ max. peigne
1457 f_1	1 590 000	15,5	6 600	1,04	2,61	5,54
1427 f_1	3 820 000	22,8	3 300	0,65	2,38	6,34
f_2	2 300 000	25	2 650	0,78	2,76	8,58
1591 f_1	2 270 000	20,7	4 000	0,9	2,59	6,82
1406 f_1	11 700 000	23,1	3 200	0,38	1,59	3,84
f_2	7 500 000	26,8	2 350	0,48	1,90	4,98
f_3	4 500 000	30,6	1 750	0,60	2,57	7,22
1428 f_1	3 700 000	17,8	5 250	0,67	2,35	8,98
f_2	2 700 000	18,5	4 900	0,79	2,75	10

à celle trouvée. Cette masse moléculaire est obtenue à partir de la formule 1') dans laquelle on a remplacé le rayon de giration par son expression en fonction de M (cf. page 60) soit, en coordonnées logarithmiques :

$$\log \rho_{max.lin.} = -\frac{1}{2} \log M + 3,118$$

De la comparaison des valeurs numériques indiquées au Tableau VII, il ressort que, dans l'hypothèse d'OROFINO, la densité maximum en segments au centre de gravité d'une molécule en peigne, à greffons longs et rapprochés, serait énorme, comprise entre 15 et 30 g par 100 cm^3. Elle serait donc seulement 4 à 6 fois plus petite que la densité en segments dans le polystyrène à l'état solide, égale à 104 g par 100 cm^3. Elle serait entre 15 et 60 fois plus grande que celle d'un homologue linéaire de même masse moléculaire, entre 6 et 14 fois plus grande que celle du squelette dépourvu de greffons. Enfin cette densité est identique à celle des PS linéaires de masses moléculaires très faibles de l'ordre de 2000 à 3000.

Cette comparaison démontre donc que l'hypothèse de la conformation gaussienne des éléments linéaires de la chaîne peut être mise en doute dans le cas des molécules fortement ramifiées que nous étudions ici; l'existence d'une zone de densité aussi élevée à l'intérieur d'une macromolécule en solution, surtout si l'on considère la haute masse moléculaire des échantillons étudiés, est incompatible avec cette hypothèse.

2) Conséquence du caractère non gaussien sur la conformation au point θ

a) abaissement de la température θ

- généralités : le potentiel chimique du solvant, dans une solu

tion macromoléculaire - qui s'exprime par la dérivée de l'énergie libre de mélange par rapport au nombre de molécules du solvant - peut se mettre sous la forme d'un développement limité :

$$\mu_1 - \mu_1^{\circ} = \frac{RT}{M} c \, (1 + A_2 c + A_3 c^2 + \ldots.)$$

A_2, A_3, etc... étant les coefficients du viriel d'ordre 2,3... Lorsque le polymère se trouve en solution idéale (conditions θ), le deuxième coefficient du viriel est nul et, en solution diluée, le potentiel chimique varie linéairement avec la concentration. Mais si l'on augmente la concentration au-dessus d'une certaine valeur critique de c, l'intervention des termes supérieurs du viriel conduit le potentiel chimique à s'écarter des conditions de l'idéalité.

Ceci est illustré par les résultats obtenus par PICOT [62] lors d'une étude de polymères linéaires en solution moyennement concentrée par diffusion de la lumière.

Des mesures de $(\frac{Kc}{I})$ à angle nul ont été effectuées sur un polymère de masse élevée dans les conditions θ à des concentrations croissantes. Le diagramme représentant $(\frac{Kc}{i})$ en fonction de c est constitué par une droite horizontale ($A_2 = 0$) jusqu'à une certaine valeur de c et fait apparaître ensuite une courbure vers le haut. Par exemple, pour un PS linéaire de masse moléculaire = 7 500 000, en solution à 34,5° C dans le cyclohexane, la courbure se manifeste à partir d'une concentration de 0,5 g par 100 cm^3. La concentration critique observée est telle que les conditions d'idéalité ne sont plus vérifiées au-delà. Elle correspond sensiblement à l'interpénétration des molécules qui perdent ainsi leur individualité. Par suite la densité en segments tend à devenir constante dans toute la solution.

Si l'on désire retrouver le même rapport de $\frac{Kc}{i}$ à des concentrations supérieures à la concentration critique, il sera donc nécessaire d'abaisser la température par rapport à celle où le deuxième coefficient du viriel s'annule. En effet, à une température inférieure à θ, le deuxième coefficient du viriel est négatif; mais au-dessus d'une certaine concentration critique, l'intervention des termes supérieurs conduit à une courbure. De ce fait, il existe pour chaque température $\theta' < \theta$ une concentration $c > c_{crit.}$ pour laquelle les conditions d'idéalité sont à nouveau réalisées.

Considérons à présent non plus une solution macromoléculaire dans son ensemble, mais un élément de volume à l'intérieur d'une macromolécule isolée. Les remarques précédentes sont applicables à ce cas également : on peut donc supposer que le potentiel chimique du solvant dans cet élément s'écarte des conditions d'idéalité lorsque la densité en chaînons dépasse une certaine valeur critique, les possibilités de contacts multiples devenant alors trop nombreuses. La température θ', relative à un tel élément de volume, est donc abaissée par rapport à la température θ à laquelle A_2 s'annule. Si la répartition des segments à l'intérieur de la molécule n'est pas uniforme, - c'est-à-dire, si la densité en segments est élevée dans certains éléments de volume et faible dans d'autres - la température θ' de la macromolécule est obtenue par une moyenne pondérée de toutes les températures θ', relatives chacune à un élément de volume. En particulier, si le nombre des éléments de volume dans lesquels la densité en chaînons est supérieure à la valeur critique, est important, la température résultante θ' à laquelle l'on retrouve les conditions d'idéalité, doit alors être inférieure à la température θ caractéristique du polymère.

- Application aux polymères en peigne

Les polystyrènes en peigne que nous avons préparés sont précisément caractérisés par des densités en chaînons très élevées et par des dimensions moléculaires relativement faibles. Les molécules demeurent dont indépendantes les unes des autres en solution diluée, dans tout le domaine de concentration considéré. Mais à l'intérieur de chaque molécule, quelle que soit la concentration globale, les fluctuations en densité sont importantes et on peut suggérer l'image qualitative suivante pour décrire la conformation d'un PS en peigne : chaque point de ramification est entouré d'une sphère de haute densité en chaînons qui englobe un certain nombre de segments du greffon et quelques segments du squelette de part et d'autre du point de ramification. Du fait que les points de ramification sont proches les uns des autres, le long du squelette, on peut supposer que toutes les sphères entourant les points de ramifications se touchent.

Cette hypothèse conduit à admettre schématiquement l'existence de deux zones distinctes à l'intérieur d'une molécule de PS à structure en "peigne". L'une comprend la région caractérisée par une densité très élevée en segments autour des points de ramification , elle recouvre le squelette en entier et une partie des greffons. Les considérations du paragraphe précédent nous conduisent à attribuer à cette région une température θ' inférieure à celle du PS linéaire (θ) de sorte que les attractions supplémentaires entre segments éloignés contrebalancent le volume exclu important lié à l'existence de contacts multiples. L'autre zone comprend la partie "libre" des greffons, à l'extérieur de la zone précédente; cette partie, éloignée des points de ramification trifonctionnels et située à la périphérie de la pelote, doit conserver une température θ , sensiblement identique à celle du PS linéaire. La température θ_b

déterminée expérimentalement, est donc une moyenne pondérée des précédentes. De ce fait, la température θ_b d'un PS en peigne est plus basse que celle relative aux homologues linéaires dans le solvant choisi.

Remarque : On peut se demander si l'augmentation du nombre de contacts entre segments, liée à la haute densité en segments, n'entraîne pas également un abaissement de la température θ des polymères linéaires de faibles masses moléculaires par rapport à la température θ caractéristique du polymère; les densités en segments de nos échantillons, calculées dans l'hypothèse erronée d'une conformation gaussienne, correspondent en effet à des PS linéaires de masses moléculaires de 2000 à 3000 (voir Tableau VII).

b) variation de $\Delta\theta$ avec la longueur du greffon

L'écart entre les températures θ des PS ramifiés et celle relative aux PS linéaires varie d'un échantillon à l'autre suivant la longueur des greffons : plus ceux-ci sont courts, plus l'écart $\Delta\theta$ augmente (Figure 12). Il est vraisemblable qu'il existe une longueur minimum du greffon, au-delà de laquelle l'écart diminue à nouveau puisque, quand il n'y a pas de greffons, on doit retrouver la température θ du PS linéaire. Pour expliquer ceci, il faut se rappeler l'hypothèse précédente du partage en deux zones d'une molécule en peigne. En effet, on peut supposer que l'écart entre les deux températures θ, mesurée et théorique, dépend de la part des greffons non englobés dans la zone de haute densité, zone dans laquelle il n'est plus possible de négliger les coefficients du viriel d'ordre supérieur à 2; l'écart est donc d'autant plus grand que les greffons sont plus courts. C'est bien ce que l'on observe

En poussant plus loin/ce modèle, c'est-à-dire pour des valeurs de r inférieures à 1, (espacement > longueur du greffon), on devrait à nouveau se rapprocher progressivement du point θ des PS linéaires. Mais nous ne disposions pas d'échantillons faiblement greffés et nous n'avons pu en conséquence faire cette vérification.

c) dimensions géométriques des molécules en peigne

Les dimensions géométriques des macromolécules de PS en peigne mesurées par diffusion de la lumière sont bien plus grandes que celles que nous avons calculées dans l'hypothèse d'une conformation gaussienne de tous les éléments linéaires, selon les formules d'OROFINO. L'origine de cet écart doit être recherchée également dans le fait que la densité des segments à l'intérieur de la zone située autour du squelette est très élevée.

Nous avons vu que le traitement théorique d'OROFINO conduit à des dimensions moléculaires si faibles que la densité maximum en segments est énorme : ce résultat implique un effet de volume exclu incompatible avec les hypothèses de départ. En fait, les dimensions géométriques réelles des macromolécules en peigne sont telles que les densités maximum en segments, calculées en insérant dans l'équation (1') le rayon de giration mesuré, sont légèrement supérieures (2 à 3 fois) à celles de leur squelette dépourvu de greffons (cf. Tableau VII). Il est donc apparent que les conformations sont ici tout à fait différentes de celles que l'on rencontre dans les polymères linéaires de masses suffisamment élevées.

En conclusion, l'existence d'une zone de forte densité en segments le long du squelette, par suite de la proxi-

mité des points de ramification, permet d'expliquer à la fois l'abaissement du point θ par rapport à celui du PS linéaire, le fait que la température θ diminue à mesure que la longueur du greffon décroît, et enfin l'augmentation des dimensions géométriques au point θ_b par rapport aux valeurs théoriques calculées en fonction des paramètres structuraux de la molécule. La statistique de GAUSS ne peut donc plus être appliquée à ce type de polymères en peigne au point θ_b, en raison de l'importance de l'effet de volume exclu, et la notion même de solvant θ perd toute signification, puisque l'approximation du simple contact ne peut s'appliquer lorsque la densité en segments est trop élevée. Les fluctuations en densité sont très importantes dans les polymères en peigne, ce qui implique que les conditions d'idéalité ne peuvent pas être satisfaites simultanément pour tous les éléments de volume d'une molécule.

3) Conséquences du caractère non gaussien sur les propriétés hydrodynamiques des polystyrènes en peigne

L'existence de contacts multiples, mis en évidence par l'abaissement de la température θ spécifique et rendus inévitables par la haute densité à l'intérieur des molécules de PS en peigne, a également des répercussions sur les propriétés hydrodynamiques. L'équation de FLORY pour les polymères ramifiés en solvant θ doit s'écrire :

$$[\eta]_{b,\theta} = 6^{3/2}\,\phi\,\frac{R^3_{b,\theta}}{M}\,\frac{g'}{g^{3/2}}$$

L'application pratique de cette formule est liée à l'existence d'une relation entre les paramètres g et g'. Or l'expérience a

montré que le rayon de giration du PS en peigne est une fonction du nombre total de segments de la molécule, alors que la viscosité intrinsèque dépend essentiellement de la longueur du squelette. Dans ces conditions, la recherche d'une relation entre g et g' n'a plus de sens, et il est inutile de faire intervenir le paramètre g pour généraliser l'équation de FLORY aux PS en peigne. On peut cependant caractériser l'influence du greffage en comparant le volume hydrodynamique $[\eta]_b M$ avec le volume géométrique R^3_b correspondant.

a) comparaison du rayon hydrodynamique avec le rayon géométrique en solvant θ

Le rayon géométrique, ou rayon de giration, dépend de la distribution des segments à l'intérieur de la molécule solvatée. Le rayon hydrodynamique dépend en plus de la faculté de pénétration du solvant à l'intérieur de la molécule en écoulement, c'est-à-dire de la perméabilité de celle-ci au solvant.

Dans le cas des polymères linéaires, en solvant θ, on s'arrange pour que le rayon hydrodynamique R_h et le rayon géométrique R_g soient égaux par un choix judicieux de la valeur numérique de ϕ puisque la répartition des segments est décrite par une fonction quasi gaussienne de la distance d'un point de la molécule au centre de gravité; le paramètre ϕ est alors une constante.

Dans le cas des PS en peigne, le rayon de giration géométrique dépend encore de la distribution de tous les segments qui constituent la molécule. Mais la structure très compacte d'un PS en peigne implique que la courbe de répartition des segments autour du centre de gravité G soit très différente de la

répartition gaussienne. La densité en segments demeure élevée autour de G jusqu'à une certaine distance, puis elle décroît et s'annule. De ce fait, la partie centrale de la molécule est caractérisée par une faible perméabilité au solvant, d'autant plus réduite que la structure est plus compacte. Une augmentation de la longueur des greffons, ou du nombre de points de ramification doit donc entraîner une augmentation du rayon hydrodynamique. Ces deux points semblent vérifiés par l'expérience. Pour une série de fractions homologues, c'est-à-dire lorsque la masse moléculaire du squelette augmente, on observe que le volume hydrodynamique croît moins rapidement que le volume géométrique (cf. Figure 22). Alors que le rayon de giration augmente proportionnellement au nombre total de segments, le rayon hydrodynamique ne croît que dans la mesure où la région compacte autour des points de ramification prend de l'ampleur. Sur la même Figure, on voit également que de deux molécules de PS en peigne possédant un rayon de giration identique, c'est celle dont les greffons sont les plus longs qui présente le rayon hydrodynamique le plus grand.

Compte tenu de la courbe de répartition des segments dans les molécules ramifiées, leur rayon hydrodynamique devrait être plus grand que leur rayon de giration. On peut admettre que le volume hydrodynamique est proportionnel au produit $[\eta]$ M, la constante de proportionnalité étant la même pour les polymères linéaires et pour leurs homologues ramifiés. Mais alors que, pour les macromolécules linéaires, dans les conditions θ, le volume géométrique et le volume hydrodynamique sont identiques - par définition de ϕ - dans le cas des polymères ramifiés il n'en est plus de même. Pour nos échantillons de polystyrène linéaire, dont l'indice de polydispersité est de l'ordre de 1,5, nous avons pris $\phi = 1{,}24.10^{23}$.

Soit ϕ_b la valeur que devrait prendre la constante de proportionnalité pour satisfaire à la relation (64) :

$$[\eta]_b M = \phi_b (\overline{R^2}_b)^{3/2}$$

$(\overline{R^2}_b)^{1/2}$ étant le rayon de giration mesuré.

Notre hypothèse de départ sera vérifiée si le rapport $\frac{\phi_b}{\phi_1}$ est supérieur à l'unité ($\phi_1 = 6^{3/2}\phi$).
La comparaison de l'expression précédente avec l'équation de FLORY tranposée aux polymères ramifiés,

$$[\eta]_b = \phi_1 (\overline{R^2}_b)^{3/2} \frac{g'}{g^{3/2}}$$

montre que le rapport $\frac{\phi_b}{\phi_1}$ est égal à $\frac{g'}{g^{3/2}}$. L'application de la relation théorique de KILB (30), $g' = g^{1/2}$, conduit au résultat escompté, soit :

$$\frac{\phi_b}{\phi_1} = \frac{1}{g} > 1$$

Les valeurs de $\frac{\phi_b}{\phi_1}$, calculées à partir des données expérimentales relatives à nos produits en solution dans le cyclohexane, à leurs températures Θ respectives, sont indiqués dans le Tableau ci-dessous : on constate que le rapport $\frac{\phi_b}{\phi}$ est dans tous les cas supérieur à l'unité. Il augmente lorsque la longueur des greffons croît, et diminue lorsque, dans une série homologue de fractions, la longueur du squelette augmente. On retrouve ainsi le résultat déjà énoncé : le rayon hydrodynamique croît moins vite que le rayon de giration lorsque M_S augmente. Ainsi lorsque la longueur et l'espacement des greffons

sont maintenus constants et que la masse du squelette augmente indéfiniment, l'écart entre R_h et R tend à diminuer et même à changer de signe. Cela n'a pas été observé en milieu cyclohexane, mais la Figure 22 montre qu'il en est bien ainsi en milieu benzénique : les produits $[\eta] M$ relatifs à des PS linéaires et ramifiés peuvent coïncider pour des valeurs très élevées du rayon de giration.

PS peigne N°		M_G	ϕ_b/ϕ_1
1457	f_1	6 850	1,30
	f_2		1,43
1427	f_1	16 000	1,96
	f_2		2,45
1591	f_1	17 500	1,90
1406	f_1	23 200	1,69
	f_2		1,79
	f_3		2,10
1428	f_1	36 000	3,02
	f_2		3,18

b) expansion des dimensions en bon solvant

En bon solvant, le rayon hydrodynamique d'un PS linéaire est plus petit que son rayon de giration. Ceci apparaît dans la relation établie entre les facteurs d'expansion, soit $\alpha^3_\eta = \alpha^{2,5}$.

Dans le cas des PS en peigne, l'exposant de α est proche de 2. Ceci montre que l'expansion du rayon hydrodynamique par rapport à celle du rayon géométrique est plus lente dans le cas des polymères ramifiés que dans le cas des polymères linéaires. Mais la différence d'expansion du rayon de giration par rapport au rayon hydrodynamique, lorsqu'on passe d'un solvant θ à un bon solvant, est du même ordre de grandeur pour un polystyrène en peigne et son homologue linéaire. Ceci peut être mis en evidence si l'on exprime le volume hydrodynamique en fonction du rayon de giration. On obtient :

- pour le PS linéaire : $[\eta]_\theta M \sim R_\theta^3$ en solvant θ

  $[\eta] M \sim R^3{}_\theta \alpha^{2,5} \sim R^{2,92}$ dans le benzène

- pour les PS en peigne (produits à greffons les plus longs) : $[\eta]_\theta M \sim R_\theta^{2,67}$

  $[\eta] M \sim R_\theta{}^{2,67}\ \alpha^2 \sim R^{2,55}$

c) étude chromatographique sur colonnes de gel réticulé

L'étude de la rétention chromatographique (GPC) des fractions de polymère en peigne a permis de confirmer que le produit $[\eta] M$ est bien le paramètre selon lequel s'effectue le tri des molécules. Si l'on avait utilisé le rayon de giration comme paramètre de sélection, les courbes d'étalonnage relatives aux échantillons linéaires et ramifiés seraient demeurées distinctes; en effet le produit $[\eta] M$ des produits ramifiés n'est pas proportionnel au cube du rayon de giration. Il semble donc que le critère de séparation chromat graphique soit le volume hydrodynamique des molécules, proportionnel à $[\eta] M$.

Ce résultat est remis en question par une théorie récente de CASASSA [63]. L'hypothèse d'un équilibre thermodynamique, entre une phase au repos (les pores du gel réticulé), et une phase en mouvement, le conduit à calculer les coefficients de partage des molécules de soluté entre ces deux phases. L'égalité du coefficient de partage avec le rayon hydrodynamique ne serait alors qu'une coïncidence. Cependant la généralité de la courbe d'étalonnage [61] (log [η] M en fonction du volume d'élution) semble bien montrer que c'est le volume hydrodynamique qui est le critère de sélection, quel que soit le mécanisme réel de la chromatographie de partage.

* * *
* * * *

CONCLUSION

Au terme de cet exposé, il convient de résumer les résultats nouveaux auxquels ce travail nous a conduit dans les différents domaines que nous avons abordés : la préparation de polymères à structure en peigne; la caractérisation des échantillons obtenus; l'étude de l'influence des ramifications sur la morphologie de la molécule en solution diluée.

La préparation d'échantillons de polystyrènes linéaires et de polystyrènes en peigne a été menée à bien à l'aide des techniques de polymérisation anionique. Pour les PS en peigne, nous avons retenu, de préférence à la méthode procédant par amorçage carbanionique qui conduit à des produits impossibles à caractériser de façon précise, une méthode de greffage par désactivation carbanionique. Le squelette des polymères en peigne est constitué d'un copolymère statistique styrène-méthacrylate de méthyle contenant une faible proportion de motifs MMA; les fonctions ester portées par ces chaînes servent de réactifs électrophiles pour les extrémités carbanioniques de PS "vivants" monofonctionnels. Le rendement de cette réaction de greffage n'est pas quantitatif, mais les fonctions ester non touchées par la réaction de greffage constituent une si faible proportion de l'ensemble que l'on peut considérer le produit obtenu comme un homopolymère.

Les polystyrènes en peigne que nous avons étudiés ont été préalablement débarrassés du PS non greffé qu'ils contiennent, puis fractionnés. Les fractions issues d'un produit donné peuvent être considérées comme une série homologue. En effet :

- le squelette est préparé par voie radicalaire dans des conditions telles que les fluctuations en composition demeurent indécelables.

- la polydispersité des greffons est faible et il est inutile d'en tenir compte.
- le caractère statistique du greffage est établi.
- le polystyrène non greffé qui souille les produits bruts peut être séparé quantitativement.
- les fluctuations en masse moléculaire à l'intérieur de chaque fraction demeurent acceptables.

Chaque fraction peut ainsi être caractérisée par la masse moléculaire de son squelette, le nombre de greffons qu'il porte et la longueur de chacun d'eux. Les fractions issues d'un même échantillon brut possèdent des greffons de longueur identique et l'espacement moyen des greffons le long du squelette est le même, ce qui implique que pour chaque série homologue, le nombre de greffons est proportionnel à la masse du squelette.

Dans tous nos échantillons, l'espacement moyen entre deux greffons successifs est faible. L'influence de la structure très compacte qui en résulte, se manifeste à la fois sur les dimensions de la molécule en solution (considérée au repos ou dans un gradient hydrodynamique) et sur les interactions qui existent toujours entre les molécules de solvant et les segments qui constituent une molécule de polymère; l'analyse de nos résultats expérimentaux met clairement ces faits en évidence.

1) l'existence de très nombreux points de ramification conduit à un abaissement de la température θ, à laquelle le deuxième coefficient du viriel s'annule, par rapport à la température θ caractéristique du PS linéaire. Cet abaissement est plus important lorsque les greffons sont courts.

2) les rayons de giration, mesurés par diffusion de la lumière, ainsi que les viscosités intrinsèques des PS en peigne sont toujours inférieurs à ceux relatifs à des homologues linéaires, en solvant θ comme en bon solvant.

Mais les valeurs mesurées des rayons de giration sont dans tous les cas supérieures à celles qui sont calculées, dans l'hypothèse de la conformation gaussienne de tous les éléments linéaires de la molécule au point θ, à l'aide de la formule d'OROFINO, qui ne fait intervenir que les caractéristiques structurales de la molécule. Cependant, selon un travail déjà mentionné d'OROFINO [65], le rapport des valeurs expérimentales de g aux valeurs calculées g_∞, peut s'exprimer en fonction des paramètres caractérisant la rigidité de la chaîne au voisinage des points de ramification, par rapport à ce qu'elle est pour le PS linéaire ($A_1 = \frac{(\overline{r^2}_\theta)}{M}$).
Appliqué à nos résultats expérimentaux, ce traitement conduit à admettre que le paramètre de "rigidité" est de 5 à 15 fois plus grand au voisinage des points de ramification que pour un PS linéaire, selon la densité et la longueur des greffons. Ce résultat ne fait qu'exprimer en termes de "rigidité" ce que nous avions discuté en termes de densité de segments ou d'effet de volume exclu.

3) le rayon de giration croît proportionnellement au nombre total de segments de la molécule alors que la viscosité intrinsèque dépend en premier lieu de la longueur du squelette, à la température θ_b mesurée pour chaque échantillon ; en bon solvant il en est de même. Le volume hydrodynamique, proportionnel au produit $[\eta]$ M augmente donc plus lentement que le volume géométrique de la molécule lorsque la masse moléculaire du squelette augmente, la longueur des greffons

greffons et leur espacement moyen sur le squelette étant maintenus constants. De ce fait, le rayon de giration d'un PS en peigne, qui est en général inférieur au rayon hydrodynamique correspondant, peut atteindre des valeurs supérieures lorsque le squelette devient très long.

4) le coefficient d'expansion α d'un PS en peigne est supérieur à celui d'un PS linéaire de même masse moléculaire, pour une même valeur du paramètre d'interactions polymère-solvant. En fait, les coefficients d'expansion des deux espèces de polymère sont très voisins, si on les compare à des températures pareillement éloignées de la température θ ; ceci provient du fait que le deuxième coefficient du viriel, d'un PS en peigne est inférieur à celui d'un PS linéaire de même masse.

L'influence de la qualité du solvant sur le rayon hydrodynamique d'un PS en peigne, relativement à celle qui s'exerce sur le rayon de giration, est conforme aux observations faites sur les polymères linéaires.

Une interprétation toute qualitative de ces résultats est donnée à partir de considérations sur la densité en segments au centre de la macromolécule. La densité calculée dans l'hypothèse d'une conformation gaussienne de la molécule est très élevée ce qui semble montrer que cette hypothèse est erronée. Nous avons alors admis que, dans une molécule de PS en peigne à points de ramification rapprochés, coexistent deux zones, caractérisées par des densités ensegments très différentes : une région "compacte" le long du squelette, et une région "libre" des greffons, dans laquelle la densité en segments est plus faible.

L'existence de contacts multiples qu'implique la haute densité dans la première zone, rend compte de la plupart de nos résultats ; abaissement du point θ, variation de l'écart observé Δθ en fonction de la longueur du greffon, augmentation des dimensions géométriques par rapport aux valeurs calculées dans l'hypothèse d'une conformation gaussienne, enfin expansion plus faible pour le volume hydrodynamique que pour le volume géométrique.

En conséquence, la notion même de solvant θ est ici remise en question. En effet, les conditions θ, pour un polymère linéaire, signifient que le potentiel chimique du solvant satisfait à l'intérieur de chacun des éléments du volume constituant la molécule, aux conditions d'idéalité de la solution, soit $\mu_1 - \mu_1^0 = RT \log c$. Or les contacts multiples inévitables dans les molécules de PS en peigne entraînent des fluctuations de la température à laquelle la solution est idéale, d'un élément de volume à l'autre, suivant sa localisation par rapport aux points de ramification. La température θ_b mesurée correspond donc à une "idéalité moyenne" de la molécule dans son ensemble. Directement influencée par la structure plus ou moins compacte d'un polymère donné, elle perd son caractère spécifique qui la lie à une espèce chimique particulière. On peut dès lors se demander si la comparaison des dimensions non perturbées d'un polymère linéaire avec celles qui sont mesurées au point θ "apparent" d'un polymère ramifié homologue a encore un sens; il paraît en effet difficile de parler de dimensions non perturbées pour des polymères du type de ceux que nous avons étudiés.

* * * *
* * * * *

B I B L I O G R A P H I E

1) A. DONDOS, D. FROELICH, P. REMPP, H. BENOIT, J. Chim. phys., (1967), 64, 1012

2) G.C. BERRY, R.G. CRAIG, Polymer, (1964), 5, 19

3) M. WALES, H. COLL, Communication privée; à paraître

4) M. SZWARC, Makromol. Chem., (1960), 35, 132

5) T. ALTARES, D.P. WYMAN, V.R. ALLEN, K. MEYERSEN, J. Polymer,Sci., (1965), 3-A,4131

6) T. ALFREY, J.J. BOHRER, H. MARK, "Copolymerization" Interscience Publishers, New-York (1952)

7) F.R. MAYO, F.M. LEWIS, J.amer.chem.soc., (1944), 66, 1594

8) I. SKEIST, J.amer.chem.soc., (1946), 68, 1781

9) V.E. MEYER, G.G. LOWRY, J. Polymer Sci., (1965) A-3, 2843
" " " (1966) A-1, 4, 2819

10) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) (1953)

11) M. SZWARC, Adv. Polym. Sci., (1960), 2, 275

12) M. MOSTAFA, P.V. FIGINI, G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., (1964), 71, 198

13) Y. GALLOT, P. REMPP, J. PARROD, Polymer Letters, (1963) 1,329

14) Y. GALLOT, Thèse, Strasbourg (1964)

15) J.J. O'MALLEY, R.H. MARCHESSAULT, Polymer Letters, (1965), 3, 685
J.phys.Chem., (1966), 70, 3235

16) P. REMPP, J. PARROD, G. LAURENT, Y. GALLOT, C.R.Acad. Sci., (1965), 260, 903

17) A. DONDOS, Bull. Soc.chim., (1963), 2762

18) A. DONDOS, P. REMPP, C.R.Acad. Sci., (1964), 258, 4045

19) J. HERZ, D. DECKER, P. REMPP , Communication au Colloque de Prague, Symposia 16 (1965)

20) W. BUSHUK, H. BENOIT, Canad. J. Chem., (1958), 36, 1616
M. LENG, H. BENOIT, J.Chim.phys., (1961), 58, 480

21) T. ALFREY, C.C. PRICE, J. Polymer Sci., (1947), 2, 101

22) G.E. HAMM, J. Polymer Sci., (1964), A-2, 2735

23) A. GUYOT, J. GUILLOT, J. Makromol. Sci.Chem., (1967), 1,793

24) H. NORMANT, B. ANGELO, Bull.Soc.chim., (1960), 354
" " " (1961), 1988

25) J.C. MOORE, J. Polymer Sci., (1964), A-2, 835

26) H. BENOIT, Z. GRUBISIC, P. REMPP, D. DECKER, J.G. ZILLIOX, J.Chim.phys., (1966), 63, 1507

27) G. SPACH, M. LEVY, M. SZWARC, J. chem.Soc., (1962), 355

28) J. TROTMAN, M. SZWARC, Makromol.Chem., (1960), 37, 39

29) K.F. WISSBRUN, J.amer.chem.Soc., (1959), 81, 58

30) B.H. ZIMM, R.W. KILB, J. Polymer Sci., (1959), 37 , 19

31) G.C. BERRY, Communication au colloque IUPAC , Tokyo (1966) Preprint VI - 144

32) M. KURATA, W.H. STOCKMAYER, Adv. Polymer Sci., (1963), 3, 195

33) P.J. FLORY, J.chem.Phys., (1949), 17, 303

34) T.A. OROFINO, Polymer, (1961), 2, 305

35) B.H. ZIMM, W.H. STOCKMAYER, J.chem.Phys., (1949), 17, 1301

36) M. KURATA, M. FUKATSU, J.chem.Phys., (1964), 41, 2934

37) G.C. BERRY, OROFINO (T.A.), J.chem. Phys., (1964), 40, 1614

38) C.D. THURMAN, B.H. ZIMM, J. Polymer Sci., (1952), 8, 477

39) M. KURATA, H. YAMAKAWA, J.chem.Phys., (1958), 29, 311

40) O.B. PTITSYN, Y.Y. EISNER, J. phys.Chem., (1958), 32, 2464

41) P.J. FLORY, S. FISK, J.chem.Phys., (1966), 44, 2243

42) B.H. ZIMM, W.H. STOCKMAYER, M. FIXMAN, J.chem.Phys., (1953), 21, 1716

43) M. FIXMAN, J.chem.Phys., (1955), 23, 1656

44) M. KURATA, H. YAMAKAWA, E. TERAMOTO, J.chem.Phys., (1958), 28, 785

45) M. FIXMAN, J.chem.Phys., (1962), 36, 3123

46) O.B. PTITSYN, Vysokomol. Soedin, (1961), 3, 1673

47) H. FUJITA, Y. OKITA, T. ORISUYE, J.chem.Phys., (1967), 47, 2723

48) H. INAKAGI, H. SUZUKI, M. FUJII, T. MATSUO, J.phys.Chem., (1966), 70, 1718

49) G.C. BERRY, Polymer Letters, (1966), B-4, 161

50) W.H. STOCKMAYER, M. FIXMAN, J. Polymer Sci., (1963), C-1,137

51) M. FIXMAN, J.chem. Phys., (1966), 45, 785

52) N. KURWAHARA, OKAZAWA Y. KANEKO M.,
J.chem.Phys., (1968), 48, 3357

53) G.C. BERRY, J.chem.Phys., (1966), 44, 4450

G.C. BERRY, " " " (1967), 46, 1338

54) C.F. CORNET, H. VAN BALLEGOOIGEN, Polymer (1966), 7, 293

55) S. NEWMAN, W.R. KRIGBAUM, C. LAUGIER, P.J. FLORY,
J. Polymer Sci., (1954), 14, 451

56) T.A. OROFINO, F. WENGER, J. phys.Chem., (1963), 67, 566

57) M. MORTON, T.E. HELMINIAK, S.D. GADKARY, F. BUECHE,
J. Polymer Sci., (1962), 57, 471

58) W.R. KRIGBAUM, D.K. CARPENTER, J.phys.Chem., (1955), 59, 1166

59) E.F. CASASSA, J.chem.Phys., (1964), 41, 3213

60) G. MEYERHOFF, Ber. Bunsengesch. Phys.Chem., (1965), 69, 866

61) Z. GRUBISIC, P. REMPP, H. BENOIT, Polymer Letters,
(1967), 5, 753

62) H. BENOIT, C. PICOT, Pure and Applied Chem., (1966), 12, 545

63) E.F. CASASSA, Polymer Preprints (1968), 9, 565

64) G.C. BERRY, C.M. HOBBS, V.C. LONG,
Polymer, (1963), 1, 31

65) T.A. OROFINO, Spring A.C.S. Meeting, San Fransisco (1967).

DEUXIEME THESE

"ETAT ACTUEL DE LA THEORIE ET DE LA
TECHNOLOGIE DES PILES A COMBUSTIBLES"